

Bibliographic Fields

Document Identity

(19)【発行国】

日本国特許庁 (JP)

(12)【公報種別】

公開特許公報 (A)

(11)【公開番号】

特開平10-288823

(43)【公開日】

平成10年(1998)10月27日

Public Availability

(43)【公開日】

平成10年(1998)10月27日

Technical

(54)【発明の名称】

画像形成材料

(51)【国際特許分類第6版】

G03C 1/498

1/76 351

【FI】

G03C 1/498

1/76 351

【請求項の数】

5

【出願形態】

FD

【全頁数】

18

Filing

【審査請求】

未請求

(21)【出願番号】

特願平9-114442

(22)【出願日】

平成9年(1997)4月16日

(19) [Publication Office]

Japan Patent Office (JP)

(12) [Kind of Document]

Unexamined Patent Publication (A)

(11) [Publication Number of Unexamined Application]

Japan Unexamined Patent Publication Hei 10 - 288823

(43) [Publication Date of Unexamined Application]

1998 (1998) October 27 days

(43) [Publication Date of Unexamined Application]

1998 (1998) October 27 days

(54) [Title of Invention]

IMAGING MATERIAL

(51) [International Patent Classification, 6th Edition]

G03C 1/4 98

1/76351

[FI]

G03C 1/4 98

1/76351

[Number of Claims]

5

[Form of Application]

FD

[Number of Pages in Document]

18

[Request for Examination]

Unrequested

(21) [Application Number]

Japan Patent Application Hei 9 - 114442

(22) [Application Date]

1997 (1997) April 16 days

Parties**Applicants**

(71)【出願人】

【識別番号】

000005201

【氏名又は名称】

富士写真フイルム株式会社

【住所又は居所】

神奈川県南足柄市中沼210番地

(71) [Applicant]

[Identification Number]

000005201

[Name]

FUJI PHOTO FILM CO. LTD. (DB 69-053-6693)

[Address]

Kanagawa Prefecture Minami Ashigara City Nakanuma 2 10

Inventors

(72)【発明者】

【氏名】

都築 博彦

【住所又は居所】

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真フイルム株式会社内

(72) [Inventor]

[Name]

Tsuzuki Hirohiko

[Address]

Inside of Kanagawa Prefecture Minami Ashigara City
Nakanuma 2 10 Fuji Photo Film Co. Ltd. (DB 69-053-6693)**Agents**

(74)【代理人】

【弁理士】

【氏名又は名称】

石井 陽一（外1名）

(74) [Attorney(s) Representing All Applicants]

[Patent Attorney]

[Name]

Ishii Yoichi (1 other)

Abstract

(57)【要約】

【課題】

画像形成前後の保存性に優れ、高画質、冷黒調な画像を与える画像形成材料を提供する。

(57) [Abstract]

[Problems to be Solved by the Invention]

It is superior in storage property approximately of image formation, high image quality、coldblack pitch it offers imaging material which gives image.

【解決手段】

支持体の一方の面に有機銀塩を含む画像形成層を有し、画像形成層側の膜面 pH を 4.5 以下 1.0 以上とした感光性熱現像画像形成材料または感熱画像形成材料とする。

[Means to Solve the Problems]

It possesses image-forming layer which includes organic silver salt in one surface of the support, it makes photosensitive thermal developing image forming material or heat sensitive imaging material which designates film surface pH of image-forming layer side as 4.5 or less 1. 0 or greater.

Claims

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

支持体の一方の面に有機銀塩を含む画像形成層を有し、

[Claim(s)]

[Claim 1]

image-forming layer which includes organic silver salt in one surface of support possessing,

画像形成層を有する面の膜面 pH が 4.5 以下 1.0 以上である感光性熱現像画像形成材料であることを特徴とする画像形成材料。

【請求項 2】

画像形成層を有しない面のベック平滑度が 250 秒以下 10 秒以上である請求項 1 の画像形成材料。

【請求項 3】

支持体の画像形成層を有する面の最上層に 100mg/m² 以上 5g/m² 以下のカルボン酸残基含有ポリマーを有する請求項 1 または 2 の画像形成材料。

【請求項 4】

画像形成層を有しない面の露光波長での光学濃度が 0.2 以上であり熱現像によって 0.1 以下に低下する熱消色層を有する請求項 1~3 のいずれかの画像形成材料。

【請求項 5】

支持体の一方の面に有機銀塩を含む画像形成層を有し、画像形成層を有する面の膜面 pH が 4.5 以下 1.0 以上である感熱画像形成材料であることを特徴とする画像形成材料。

Specification

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は画像形成材料に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

近年医療分野においてコンピューターネットワークシステムが完備されてきており画像出力装置も多く精密機械と同様に取り扱われるようになってきたことで、従来のレーザー・イメージセッターまたはレーザー・イメージャーは腐食性のある現像、定着液を有し、各種精密機器を劣化させることが懸念されている。

一方、これら処理の廃液による環境破壊、災害時の水のない状況では処理ができないことなど多くの問題を有しており処理液のない画像形成システムが強く望まれている。

It is a photosensitive thermal developing image forming material where film surface pH of surface which possesses image-forming layer is 4.5 or less 1.0 or greater and imaging material. which densely is made feature

[Claim 2]

imaging material. of Claim 1 where Bekk smoothness of surface which does not possess image-forming layer is 250 second or less 10 second or more

[Claim 3]

imaging material. of Claim 1 or 2 which possesses carboxylic acid residue content polymer of 5 g/m² or less of 100 mg/m² or more in topmost layer of surface which possesses image-forming layer of support

[Claim 4]

optical density with exposure wavelength of surface which does not possess the image-forming layer being 0.2 or more, imaging material. of any of Claim 1~3 which possesses thermal bleaching layer which decreases to 0.1 or less with thermal developing

[Claim 5]

It is a heat sensitive imaging material where film surface pH of surface which possesses image-forming layer which includes organic silver salt in one surface of support, possesses the image-forming layer is 4.5 or less 1.0 or greater and imaging material. which densely is made feature

[Description of the Invention]

[0001]

[Technological Field of Invention]

this invention is something regarding imaging material.

[0002]

[Prior Art]

computer network system has been completed recently in medical field and by fact that it reaches point where also image output device is handled in same way as many precision machine, conventional laser * image setter or laser imager has development and fixing solution which have corrosiveness, deteriorates feels concern about various precision equipment densely.

On one hand, with condition which does not have water at time of environmental collapse, fire with waste solution of these treatments we have possessed many problem such as fact that it cannot do treatment and image formation system which does not have treatment solution is strongly desired.

そこで、高解像度および鮮明さを有する黒色画像を形成することができる医療診断用および写真技術用途の光感光性熱現像画像形成材料もしくは加熱ヘッドで画像形成する感熱画像形成材料に関する技術が必要とされている。

これら熱画像形成材料では、溶液系処理化学薬品の使用をなくし、より簡便で環境を損なわない画像形成システムを顧客に対して供給することができる。

【0003】

一般画像形成材料の分野でも同様の要求はあるが、医療用画像は微細な描写が要求されるため鮮鋭性、粒状性に優れる高画質が必要であるうえ、診断のし易さの観点から冷黒調の画像が好まれる特徴がある。

現在、インクジェットプリンター、電子写真など顔料、染料を利用した各種ハードコピーシステムが一般が造形システムとして流通しているが、医療用画像の出力システムとしては満足できるものがない。

【0004】

一方、有機銀塩を利用した熱画像形成システムが米国特許 2910377 号、特公昭 43-4924 号をはじめとする多くの文献に開示されている。

これら有機銀塩を利用した熱画像形成システムは医療用画像として満足される画質と色調を達成し得るが、画像形成前に材料の画像形成能力の変質が生じたり、画像形成後に光、熱、湿度などにより画像が変色する問題がある。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、画像形成前後の保存性に優れ、高画質、冷黒調な画像を与える画像形成材料を提供することである。

【0006】

【課題を解決するための手段】

この課題は下記手段によって達成された。

(1) 支持体の一方の面に有機銀塩を含む画像形成層を有し、画像形成層を有する面の膜面 pH が 4.5 以下 1.0 以上である感光性熱現像画像形成材料であることを特徴とする画像形成材

Then, technology regarding heat sensitive imaging material which image formation is done is needed with optical photosensitive thermal developing image forming material or heating head for medical diagnosis and photograph technology application which can form black picture which possesses high contrast and vividness.

With these thermal imaging material, use of solution processing chemical is lost, it is simpler and image formation system which does not impair environment can be supplied vis-a-vis customer.

【0003】

There is similar request even with field of general imaging material, but for medical image because microscopic depiction is required, in addition to the fact that high image quality which in sharpness, granularity is superior is necessary, there is a feature where image of cold black pitch is liked from the viewpoint of ease of diagnosis.

Presently, various hard copy system which such as ink jet printer, electrophotograph pigment, dye utilize generally have circulated as molding system, but as output system of medical image there are not any which it can be satisfied.

【0004】

On one hand, thermal image formation system which utilizes organic silver salt begins the U.S. Patent 29 103 77 number and Japan Examined Patent Publication Sho 4 3- 4924 number, it is disclosed in many literature.

Thermal image formation system which utilizes these organic silver salt can achieve image quality and color which are satisfied as medical image, but property change of image forming ability power of material occurs before image formation, is a problem where image changes color with light, heat and humidity etc after image formation.

【0005】

[Problems to be Solved by the Invention]

objective of this invention is superior in storage property approximately of the image formation, high image quality, cold black pitch it is to offer imaging material which gives the image.

【0006】

[Means to Solve the Problems]

This problem was achieved with below-mentioned means .

It is a photosensitive thermal developing image forming material where film surface pH of surface which possesses image-forming layer which includes organic silver salt in one surface of (1) support, possesses the image-forming layer is

料。

(2) 画像形成層を有しない面のベック平滑度が 250 秒以下 10 秒以上である上記(1)の画像形成材料。

(3) 支持体の画像形成層を有する面の最上層に 100mg/m^2 以上 5g/m^2 以下のカルボン酸残基含有ポリマーを有する上記(1)または(2)の画像形成材料。

(4) 画像形成層を有しない面の露光波長での光学濃度が 0.2 以上であり熱現像によって 0.1 以下に低下する熱消色層を有する上記(1)~(3)のいずれかの画像形成材料。

(5) 支持体の一方の面に有機銀塩を含む画像形成層を有し、画像形成層を有する面の膜面 pH が 4.5 以下 1.0 以上である感熱画像形成材料であることを特徴とする画像形成材料。

【0007】

【発明の実施形態】

以下に本発明を詳細に説明する。

【0008】

本発明の画像形成材料は、支持体の一方の面に有機銀塩を含む画像形成層を有する感光性熱現像画像形成材料または感熱画像形成材料であり、後述のようにして測定した画像形成層側の膜面 pH が 4.5 以下 1.0 以上である。

【0009】

上記のように膜面 pH を規制することによって、画像色調が良好で保存前後の写真性能に優れたものになり、しかも画像保存性が良好である。

これに対し、膜面 pH が 4.5 をこえると画像色調が悪くなり、特に経時保存後の写真性能および画像保存性が著しく劣ったものとなる。

一方、膜面 pH が 1.0 未満では、薬品使用の点で不利になる上に効果の向上がみられず、さらに腐食の問題が発生する。

【0010】

そして、本発明の画像形成材料が、感光性熱現像用画像形成材料であること、および、膜面 pH が 4.5 以下 1.0 以上であること、を特徴とする。

4.5 or less 1.0 or greater and imaging material. which densely is made feature

imaging material. of above-mentioned (1) where Bekk smoothness of surface which does not possess (2) image-forming layer is 250 second or less 10 second or more

imaging material. of above (1) or (2) which possesses carboxylic acid residue content polymer of 5g/m^2 or less of 100mg/m^2 or more in topmost layer of the surface which possesses image-forming layer of (3) support

optical density with exposure wavelength of surface which does not possess (4) image-forming layer being 0.2 or more, description above which possesses thermal bleaching layer which decreases to 0.1 or less with thermal developing (1) - imaging material. of any of (3)

It is a heat sensitive imaging material where film surface pH of surface which possesses image-forming layer which includes organic silver salt in one surface of (5) support, possesses the image-forming layer is 4.5 or less 1.0 or greater and imaging material. which densely is made feature

【0007】

【Embodiment of the Invention】

this invention is explained in detail below.

【0008】

As for imaging material of this invention, with photosensitive thermal developing image forming material or heat sensitive imaging material which possesses image-forming layer which includes organic silver salt in one surface of the support, film surface pH of image-forming layer side which it measured later mentioned way is 4.5 or less 1.0 or greater.

【0009】

As description above image color being satisfactory film surface pH is regulated with densely, to become something which is superior in the photographic performance of retention front and back, furthermore image storage property is satisfactory.

Vis-a-vis this, when film surface pH exceeds 4.5, image color becomes bad, becomes photographic performance after especially storage over time and something where the image storage property is inferior considerably.

On one hand, under 1.0, in addition to in point of chemical use becoming disadvantageous, improvement of effect you cannot see the film surface pH, furthermore problem of corrosion occurs.

【0010】

When and, imaging material of this invention, being a

像画像形成材料であるとき、バック面の露光波長での光学濃度を 0.2 以上とすることで鮮鋭度が良化する。

また、画像形成処理後において、このようなバック面は露光波長での光学濃度が 0.1 以下に低下する熱消色層を有するものであることが好ましい。

これにより処理後の残色をなくすることができる。

また、バック面のベック平滑度は 250 秒以下 10 秒以上であることが好ましい。

ベック平滑度が大きくなると、鮮鋭度が良好となるような条件下で処理後の光学濃度が 0.1 以下に低下しにくくなり、また経時保存後の写真性能が低下しやすくなる。

また、ベック平滑度を小さくしすぎると、バック面と乳剤面とを重ねて保管する際にバック面の素材が乳剤面に転写し写真性能を悪化させる。

【0011】

本発明に用いることのできる有機銀塩は、光に対して比較的安定であるが、露光された光触媒(感光性ハロゲン化銀の潜像など)および還元剤の存在下で、80 deg C 或いはそれ以上に加熱された場合に銀画像を形成する銀塩である。

有機銀塩は銀イオンを還元できる源を含む任意の有機物質であってよい。

有機酸の銀塩、特に(炭素数が 10~30、好ましくは 15~28 の)長鎖脂肪酸カルボン酸の銀塩が好ましい。

配位子が 4.0~10.0 の範囲の錯安定度定数を有する有機または無機銀塩の錯体も好ましい。

銀供給物質は、好ましくは画像形成層の約 5~70 重量%を構成することができる。

好ましい有機銀塩はカルボキシル基を有する有機化合物の銀塩を含む。

これらの例は、脂肪酸カルボン酸の銀塩および芳香族カルボン酸の銀塩を含むがこれらに限定されることはない。

脂肪酸カルボン酸の銀塩の好ましい例としては、ベヘン酸銀、アラキジン酸銀、ステアリン酸銀、オレイン酸銀、ラウリン酸銀、カプロン酸銀、ミリスチン酸銀、パルミチン酸銀、マレイン酸銀、フマル酸銀、酒石酸銀、リノール酸銀、酪酸銀

photosensitive thermal developing image forming material, sharpness converts well by fact that optical density with exposure wavelength of back surface is designated as 0.2 or more.

In addition, this kind of back surface is something which possesses thermal bleaching layer where optical density with exposure wavelength decreases to 0.1 or less in after image formation treating, it is desirable densely.

Because of this residual color after treating can be lost.

In addition, Bekk smoothness of back surface is 250 second or less 10 second or more, it is desirable densely.

When Bekk smoothness becomes large, optical density after treating becomes difficult to decrease to 0.1 or less under kind of condition where the sharpness becomes satisfactory, in addition photographic performance after storage over time becomes easy to decrease.

In addition, when Bekk smoothness is made small too much, repeating the back surface and emulsion surface, when keeping, material of back surface copies to emulsion surface and photographic performance deteriorates.

[0011]

organic silver salt which can use for this invention is stability relatively vis-a-vis light, but when photocatalyst which is exposed (latent image etc of photosensitive silver halide) and under existing of reductant, 80 deg C or it is heated above that it is a silver salt which forms silver image.

organic silver salt may be organic substance of option which includes source which can reduce silver ion.

silver salt of silver salt, especially (carbon number 10 - 30, preferably 15~28) long chain fatty carboxylic acid of organic acid is desirable.

Also complex of organic or inorganic silver salt where ligand has complex stability constant of 4.0 - 10.0 ranges is desirable.

silver-supplying substance can form approximately 5 - 70 weight% of preferably image-forming layer.

Desirable organic silver salt includes silver salt of organic compound which possesses carboxyl group.

These examples include silver salt of aliphatic carboxylic acid and silver salt of the aromatic carboxylic acid, but there are not times when it is limited in these.

silver behenate, silver arachidate, silver stearate, silver oleate, silver laurate, silver caproate, silver myristate, silver palmitate, silver maleate, silver fumarate, silver tartrate, silver linolate, silver butyrate and these mixture etc of silver camphorate, are included as example where

および樟脳酸銀、これらの混合物などを含む。

【0012】

メルカプト基またはチオン基を含む化合物の銀塩およびこれらの誘導体を使用することもできる。

これらの化合物の好ましい例としては、3-メルカプト-4-フェニル-1,2,4-トリアゾールの銀塩、2-メルカプトベンズイミダゾールの銀塩、2-メルカプト-5-アミノチアジアゾールの銀塩、2-(エチルグリコールアミド)ベンゾチアゾールの銀塩、S-アルキルチオグリコール酸(ここでアルキル基の炭素数は12~22である)の銀塩などのチオグリコール酸の銀塩、ジチオ酢酸の銀塩などのジチオカルボン酸の銀塩、チオアミドの銀塩、5-カルボキシル-1-メチル-2-フェニル-4-チオピリジンの銀塩、メルカプトトリアジンの銀塩、2-メルカプトベンズオキサゾールの銀塩、米国特許 4,123,274 号に記載の銀塩、例えば 3-アミノ-5-ベンジルチオ-1,2,4-チアゾールの銀塩などの 1,2,4-メルカプトチアゾール誘導体の銀塩、米国特許 3,301,678 号に記載の 3-(3-カルボキシエチル)-4-メチル-4-チアゾリン-2-チオンの銀塩などのチオン化合物の銀塩を含む。

さらに、イミノ基を含む化合物も使用することができる。

これらの化合物の好ましい例としては、ベンゾトリアゾールの銀塩およびそれらの誘導体、例えばメチルベンゾトリアゾール銀などのベンゾトリアゾールの銀塩、5-クロロベンゾトリアゾール銀などのハロゲン置換ベンゾトリアゾールの銀塩、米国特許 4,220,709 号に記載のような 1,2,4-トリアゾールまたは 1-H-テトラゾールの銀塩、イミダゾールおよびイミダゾール誘導体の銀塩などを含む。

例えば、米国特許 4,761,361 号および同 4,775,613 号に記載のような種々の銀アセチリド化合物をも使用することもできる。

【0013】

本発明に用いることができる有機銀塩の形状としては特に制限はないが、短軸と長軸を有する針状結晶が好ましい。

本発明においては短軸 0.01 μm 以上 0.20 μm 以下、長軸 0.10 μm 以上 5.0 μm 以下が好ましく、短軸 0.01 μm 以上 0.15 μm 以下、長軸 0.10 μm 以上 4.0 μm 以下がより好ましい。

有機銀塩の粒子サイズ分布は単分散であるこ

silver salt of aliphatic carboxylic acid is desirable.

[0012]

Also silver salt of compound which includes mercapto group or thione group and it is possible to use these derivative.

3 it states in silver salt, U.S. Patent 3,301,678 number of silver salt or other 1,2, 4- mercaptothiazole derivative of silver salt, for example 3- amino-5-benzyl thio-1,2, 4- thiazole which 3-mercapto-4- phenyl-1,2, 4- triazole state in silver salt, U.S. Patent 4,123,274 number of silver salt, 2- mercapto benzoxazole of silver salt, mercapto triazine of the silver salt, 5-carboxyl -1- methyl -2- phenyl-4- thio pyridine of silver salt, thioamide of silver salt or other dithio carboxylic acid of silver salt, dithio acetic acid of silver salt or other thioglycolic acid of silver salt, S-alkyl thioglycolic acid (carbon number of alkyl group 12 - 22 is here.) of silver salt, 2- (ethyl glycol amide) benzothiazole of silver salt, 2- mercapto-5-amino thiadiazole of silver salt, 2- mercaptobenzimidazole as the example where these compound are desirable, - (3 -carboxy ethyl) - 4 -methyl-4- thiazoline -2- thione silver salt of silver salt or other thione compound is included.

Furthermore, you can use also compound which includes imino group.

A silver salt of benzotriazole and, as example where these compound are desirable, 1, 2 and 4 -triazole or 1 kind of -H-tetrazole which are stated in silver salt, U.S. Patent 4,220,709 number of silver salt, 5-chloro benzotriazole silver or other halogen substituted benzotriazole of those derivative, for example methyl benzotriazole silver or other benzotriazole silver salt, imidazole and silver salt etc of imidazole derivative are included.

A for example U.S. Patent 4,761,361 number and, it can also use also kind of various silver acetylide compound which is stated in same 4,775,613.

[0013]

As shape of organic silver salt which can be used for this invention there is not especially restriction. needle crystal which possesses short axis and long axis is desirable.

Regarding to this invention, short axis 0.01 μm or greater 0.20 μm or less, long axis 0.10 μm or greater 5.0 μm or less is desirable, short axis 0.01 μm or greater 0.15 μm or less, long axis 0.10 μm or greater 4.0 μm or less is more desirable.

particle size distribution of organic silver salt is

とが好ましい。

単分散とは短軸、長軸それぞれの長さの標準偏差を短軸、長軸それぞれで割った値の百分率が好ましくは 100%以下、より好ましくは 80%以下、更に好ましくは 50%以下である。

有機銀塩の形状の測定方法としては有機銀塩分散物の透過型電子顕微鏡像より求めることができる。

単分散性を測定する別の方法として、有機銀塩の体積加重平均直径の標準偏差を求める方法があり、体積加重平均直径で割った値の百分率(変動係数)が好ましくは 100%以下、より好ましくは 80%以下、更に好ましくは 50%以下である。

測定方法としては例えば液中に分散した有機銀塩にレーザー光を照射し、その散乱光のゆらぎの時間変化に対する自己相関関数を求めることにより得られた粒子サイズ(体積加重平均直径)から求めることができる。

【0014】

本発明に用いることのできる有機銀塩は、好ましくは脱塩をすることができる。

脱塩を行う方法としては特に制限はなく公知の方法を用いることができるが、円心濾過、吸引濾過、限外濾過、凝集法によるフロック形成水洗等の公知の濾過方法を好ましく用いることができる。

【0015】

本発明に用いることのできる有機銀塩は粒子サイズの小さい、凝集のない微粒子を得る目的で、分散剤を使用した固体微粒子分散物とする方法が用いられる。

有機銀塩を固体微粒子分散化する方法は、分散助剤の存在下で公知の微細化手段(例えば、ボールミル、振動ボールミル、遊星ボールミル、サンドミル、コロイドミル、ジェットミル、ローラーミル、高圧ホモジナイザー)を用い、機械的に分散することができる。

【0016】

有機銀塩を分散剤を使用して固体微粒子化する際には、例えば、ポリアクリル酸、アクリル酸の共重合体、マレイン酸共重合体、マレイン酸モノエステル共重合体、アクリロイルメチルプロパンスルホン酸共重合体、などの合成アニオンポリマー、カルボキシメチルデンプン、カルボキシメチルセルロースなどの半合成アニオンポリ

monodisperse, it is desirable densely.

monodisperse percent of value which divides standard deviation of short axis、long axis respective length with short axis、long axis each one preferably 100 % or less、more preferably 80 % or less、furthermore is the preferably 50 % or less.

It seeks from transmission electron microscope image of organosilver salt dispersion, as measurement method of shape of the organic silver salt it is possible densely.

There is a method which seeks standard deviation of volume weighted average diameter of organic silver salt as another method which measures monodisperse, percent (variance) of value which is divided at volume weighted average diameter preferably 100 % or less、more preferably 80 % or less、furthermore is preferably 50 % or less.

It irradiates laser light to organic silver salt which is dispersed in for example liquid as measurement method it seeks from particle size (volume weighted average diameter) which is acquired by seeking self correlation function for change with time of fluctuation of scattered light, it is possible densely.

【0014】

organic silver salt which can use for this invention can do preferably desalting.

As method which does desalting especially restriction not to be can use known method, but filtration method of floc formation water wash or other public knowledge can be used desirably with centrifugal filtration、suction filtration、ultrafiltration、coagulation method .

【0015】

With objective which obtains fine particle where organic silver salt which can using for this invention particle size is small, does not have cohesion, it can use method which is made solid fine particle dispersion which uses dispersant.

It can disperse method which solid fine particle dispersing does organic silver salt, to mechanical under existing of dispersing aid making use of milling means (for example ball mill、vibrating ball mill、planetary ball mill、sand mill、colloid mill、jet mill、roller mill、high pressure homogenizer) of public knowledge.

【0016】

When organic silver salt using dispersant, solid making fine particles doing, copolymer、maleic acid copolymer、maleic acid monoester copolymer、acryloyl methyl propane sulfonic acid copolymer、or other synthetic anionic polymer、carboxymethyl starch、carboxymethyl cellulose or other semisynthetic anionic polymer of for example polyacrylic acid、acrylic acid、anionic、nonionic、cationic

マー、アルギン酸、ペクチン酸などのアニオン性ポリマー、特開昭 52-92716 号、WO88/04794 号などに記載のアニオン性界面活性剤、特願平 7-350753 号に記載の化合物、あるいは公知のアニオン性、ノニオン性、カチオン性界面活性剤や、その他ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース等の公知のポリマー、或いはゼラチン等の自然界に存在する高分子化合物を適宜選択して用いることができる。

【0017】

分散助剤は、分散前に有機銀塩の粉末またはウェットケーキ状態の有機銀塩と混合し、スラリーとして分散機に送り込むのは一般的な方法であるが、予め有機銀塩と混ぜ合わせた状態で熱処理や溶媒による処理を施して有機銀塩粉末またはウェットケーキとしても良い。

分散前後または分散中に適当な pH 調整剤により pH コントロールしても良い。

【0018】

機械的に分散する以外にも、pH コントロールすることで溶媒中に粗分散し、その後、分散助剤の存在下で pH を変化させて微粒子化させても良い。

このとき、粗分散に用いる溶媒として有機溶媒を使用しても良く、通常有機溶媒は微粒子化終了後除去される。

【0019】

調製された分散物は、保存時の微粒子の沈降を抑える目的で攪拌しながら保存したり、親水性コロイドにより粘性の高い状態(例えば、ゼラチンを使用しゼリー状にした状態)で保存したりすることもできる。

また、保存時の雑菌などの繁殖を防止する目的で防腐剤を添加することもできる。

【0020】

本発明の有機銀塩は所望の量で利用できるが、材料 1m^2 当たりの塗布量で示して、銀量として $0.1\sim 5\text{g}/\text{m}^2$ が好ましく、さらに好ましくは $1\sim 3\text{g}/\text{m}^2$ である。

【0021】

本発明の画像形成材料には有機銀塩のための還元剤を含むことが好ましい。

surfactant of compound、or the public knowledge which is stated in anionic surfactant、Japan Patent Application Hei 7-350753 number which is stated in alginic acid、pectin acid or other anionic polymer、Japan Unexamined Patent Publication Showa 5 2- 92716 number and WO 88/04794 number etc and, in addition polyvinyl alcohol、polyvinyl pyrrolidone、carboxymethyl cellulose、Selecting polymeric compound which exists in polymer、or gelatin or other natural world of the hydroxypropyl cellulose、hydroxypropyl methylcellulose or other public knowledge appropriately, you can use.

【0017】

but dispersing aid mixes with powder of organic silver salt or organic silver salt of the wet cake state before dispersing, fact that you send to dispersing machine as the slurry is general method, with state which beforehand is mixed with the organic silver salt administering treatment with thermal processing and solvent , as the organic silver salt powder or wet cake is good.

pH it is good controlling on dispersed front and back or while dispersing with suitable pH adjustment medicine.

【0018】

In addition to to mechanical dispersing, pH by fact that it controls coarse dispersion it makes in solvent, after that, changing, the making fine particles it is good doing pH under existing of dispersing aid.

It is good using organic solvent this time, as solvent which is used for coarse dispersion, usually organic solvent is removed after making fine particles ending.

【0019】

dispersion which is manufactured retains while agitating with objective which holds down settling of fine particle when retaining, it is possible also to retain with state (state which uses for example gelatin and makes gel) where viscosity is high with the hydrophilic colloid .

In addition, it is possible also to add antiseptic with objective which prevents microbe or other propagation when retaining.

【0020】

You can use organic silver salt of this invention with desired amount, but showing with coating amount per material 1m^2 , $0.1 - 5\text{g}/\text{m}^2$ are desirable as silver amount, furthermore it is a preferably $1\sim 3\text{g}/\text{m}^2$.

【0021】

reductant for organic silver salt is included to imaging material of this invention, it is desirable densely.

有機銀塩のための還元剤は、銀イオンを金属銀に還元する任意の物質、好ましくは有機物質であってよい。

フェニドン、ハイドロキノンおよびカテコールなどの従来の写真現像剤は有用であるが、ヒンダードフェノール還元剤が好ましい。

還元剤は、画像形成層を有する面の銀 1 モルに対して 5~50%(モル)含まれることが好ましく、10~40%(モル)で含まれることがさらに好ましい。

還元剤の添加層は画像形成層を有する面のいかなる層でも良い。

画像形成層以外の層に添加する場合は銀 1 モルに対して 10~50%(モル)と多めに使用することが好ましい。

また、還元剤は現像時のみ有効に機能を持つように誘導化されたいわゆるプレカーサーであってもよい。

【0022】

有機銀塩を利用した熱現像感光材料においては広範囲の還元剤が開示 46-6074 号、同 47-1238 号、同 47-33621 号、同 49-46427 号、同 49-115540 号、同 50-14334 号、同 50-36110 号、同 50-147711 号、同 51-32632 号、同 51-1023721 号、同 51-32324 号、同 51-51933 号、同 52-84727 号、同 55-108654 号、同 56-146133 号、同 57-82828 号、同 57-82829 号、特開平 6-3793 号、米国特許 3,667,958 号、同 3,679,426 号、同 3,751,252 号、同 3,751,255 号、同 3,761,270 号、同 3,782,949 号、同 3,839,048 号、同 3,928,686 号、同 5,464,738 号、独国特許 2321328 号、欧州特許 692732 号などに開示されている。

例えば、フェニルアミドオキシム、2-チエニルアミドオキシムおよび p-フェノキシフェニルアミドオキシムなどのアミドオキシム、

例えば 4-ヒドロキシ-3,5-ジメトキシベンズアルデヒドアジンなどのアジン、

2,2 -ビス(ヒドロキシメチル)プロピオニル-β-フェニルヒドラジンとアスコルビン酸との組合せのような脂肪族カルボン酸アリールヒドラジドとアスコルビン酸との組合せ、

ポリヒドロキシベンゼンと、ヒドロキシルアミン、レダクトンおよび/またはヒドラジンの組合せ(例えばハイドロキノンと、ビス(エトキシエチル)ヒドロキシルアミン、ピペリジノヘキソースレダクトンまたはホルミル-4-メチルフェニルヒドラジンの組合せ)など。

reductant for organic silver salt may be substance, preferably organic substance of option which reduces silver ion in metallic silver.

phenidone, hydroquinone and catechol or other conventional photograph developer are useful, but hindered phenol reductant is desirable.

reductant 5 - 50% (mole) is included vis-a-vis silver 1 mole of surface which possesses image-forming layer, it is desirable densely, it is included with 10 - 40% (mole), furthermore it is desirable densely.

added layer of reductant is good any layer of surface which possesses image-forming layer.

When it adds to layer other than image-forming layer, 10 - 50% (mole) with uses more than usual vis-a-vis silver 1 mole densely is desirable.

In addition, reductant only when developing as had function effectively, is good even with so-called precursor which it is induced is converted.

[0022]

Regarding photothermographic material which utilizes organic silver salt reductant of broad range Japan Unexamined Patent Publication Showa 46-6074 number, same 47 - 1238, same 47 - 33621, same 49 - 46427, same 49 - 115540, same 50 - 14,334, same 50 - 36,110, same 50 - 147711, same 51 - 32632, same 51 - 1023721, same 51 - 32324, same 51 - 51933, same 52 - 84727, Same 55 - 108654, it is disclosed in same 56 - 146133, same 57 - 82828, same 57 - 82829, Japan Unexamined Patent Publication Hei 6-3793 number, U.S. Patent 3,667,958 number, same 3,679,426, same 3,751,252, same 3,751,255, same 3,761,270, same 3,782,949, same 3,839,048, same 3,928,686, same 5,464,738, German Patent 2321328 number and European Patent 692732 number etc.

for example phenyl amide oxime, 2- thienyl amide oxime and p- phenoxy phenyl amide oxime or other amide oxime;

for example 4- hydroxy-3,5-dimethoxy benzaldehyde azine or other azine;

2 and 2 -bis (hydroxymethyl) propanoyl-; be combination with aliphatic carboxylic acid aryl hydrazide and the ascorbic acid like combination with -phenylhydrazine and ascorbic acid;

Combination of poly hydroxy benzene and hydroxylamine, reductone and/or hydrazine (for example hydroquinone and bis (ethoxyethyl) hydroxylamine, piperidino hexose reductone or combination etc of formyl-4- methylphenyl hydrazine);

合せなど);

フェニルヒドロキサム酸、p-ヒドロキシフェニルヒドロキサム酸およびβ-アリニンヒドロキサム酸などのヒドロキサム酸;アジンとスルホンアミドフェノールとの組合せ(例えば、フェノチアジンと2,6-ジクロロ-4-ベンゼンスルホンアミドフェノールなど);エチル-α-シアノ-2-メチルフェニルアセテート、エチル-α-シアノフェニルアセテートなどのα-シアノフェニル酢酸誘導体;2,2'-ジヒドロキシ-1,1'-ビナフチル、6,6'-ジブromo-2,2'-ジヒドロキシ-1,1'-ビナフチルおよびビス(2-ヒドロキシ-1-ナフチル)メタンに例示されるようなビス-β-ナフトール;ビス-β-ナフトールと1,3-ジヒドロキシベンゼン誘導体(例えば、2,4-ジヒドロキシベンゾフェノンまたは2,4'-ジヒドロキシアセトフェノンなど)の組合せ;3-メチル-1-フェニル-5-ピラゾロンなどの、5-ピラゾロン;ジメチルアミノヘキソースレダクトン、アンヒドロジヒドロアミノヘキソースレダクトンおよびアンヒドロジヒドロピペリドンヘキソースレダクトンに例示されるようなレダクトン;2,6-ジクロロ-4-ベンゼンスルホンアミドフェノールおよびp-ベンゼンスルホンアミドフェノールなどのスルホンアミドフェノール還元剤;2-フェニルインダン-1,3-ジオンなど;2,2'-ジメチル-7-*t*-ブチル-6-ヒドロキシクロマンなどのクロマン;2,6'-ジメトキシ-3,5'-ジカルボエトキシ-1,4'-ジヒドロピリジンなどの1,4'-ジヒドロピリジン;ビスフェノール(例えば、ビス(2-ヒドロキシ-3-*t*-ブチル-5-メチルフェニル)メタン、2,2'-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)プロパン、4,4'-エチリデン-ビス(2-*t*-ブチル-6-メチルフェノール)、1,1'-ビス(2-ヒドロキシ-3,5'-ジメチルフェニル)-3,5'-トリメチルヘキサンおよび2,2'-ビス(3,5'-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)プロパンなど);アスコルビン酸誘導体(例えば、パルミチン酸1-アスコルビル、ステアリン酸アスコルビルなど);ならびにベンジルおよびビアセチルなどのアルデヒドおよびケトン;3-ピラゾリドンおよびある種のインダン-1,3-ジオン;クロマノール(トコフェロールなど)などがある。

特に好ましい還元剤としては、ビスフェノール、クロマノールである。

【0023】

本発明の還元剤は、溶液、粉末、固体微粒子分散物などいかなる方法で添加してもよい。

固体微粒子分散は公知の微細化手段(例えば、ボールミル、振動ボールミル、サンドミル、コロイドミル、ジェットミル、ローラーミルなど)で行われる。

phenyl hydroxamic acid、p-hydroxyphenyl hydroxamic acid and combination with the;β-alanine hydroxamic acid or other hydroxamic acid; azine and sulfonamide phenol (for example phenothiazine and 2 and 6-dichloro-4-benzenesulfonamide phenol etc); the ethyl-;α-cyano-2-methylphenyl acetate、ethyl- the;α-cyanophenyl acetate or other the;α-cyanophenyl an acetic acid derivative;2,2'-dihydroxy-1,1'-binaphthyl、6,6'-dibromo-2,2'-dihydroxy-1,1'-binaphthyl and,bis-kind of;be which is illustrated to bis(2-hydroxy-1-naphthyl) methane-naphthol; bis-the;be-naphthol and 1 and 3-dihydroxybenzene derivative combination of (for example 2,4-dihydroxy benzophenone or 2 and 4-dihydroxy acetophenone etc); 3-methyl-1-phenyl-5-pyrazolone or other、5-pyrazolone; dimethylamino hexose reductone、anhydro dihydro amino hexose reductone and,reductone;2,6-dichloro-4-benzenesulfonamide phenol and kind of p-benzenesulfonamide phenol or other sulfonamide phenol reductant; 2-phenyl indane-1,3-dione etc which are illustrated to the anhydro dihydro piperidone hexose reductone; 2 and 2'-dimethyl-7-*t*-butyl-6-hydroxy chroman or other chroman;2,6-dimethoxy-3,5-dicarboethoxy-1,4-dihydropyridine or other 1,4-dihydropyridine; bisphenol (for example bis(2-hydroxy-3-*t*-butyl-5-methylphenyl) methane、2,2'-bis(4-hydroxy-3-methylphenyl) propane、4,4'-ethylidene-bis(2-*t*-butyl-6-methyl phenol)、1 and 1,-bis(2-hydroxy-3,5-dimethylphenyl)-3,5 and 5-trimethyl hexane and 2 and 2'-bis(3 and 5-dimethyl-4-hydroxyphenyl) propane etc); ascorbic acid derivative (for example 1-ascorbyl palmitate、ascorbyl stearate etc); and there is a benzyl and a biacetyl or other aldehyde and a ketone; 3-pyrazolidone and a indane-1,3-dione; chromanol (tocopherol etc) etc of kind which is.

Especially it is a bisphenol、chromanol as desirable reductant.

【0023】

It is possible to add reductant of this invention, with whatever method such as solution、powder and solid fine particle dispersion.

solid fine particle dispersion is done with milling means (for example ball mill、vibrating ball mill、sand mill、colloid mill、jet mill、roller mill etc) of public knowledge.

また、固体微粒子分散する際に分散助剤を用いてもよい。

【0024】

画像を向上させる「色調剤」として知られる添加剤を含むと光学濃度が高くなることもある。

また、色調剤は黒色銀画像を形成させるうえでも有利になることがある。

色調剤は画像形成層を有する面に銀 1 モルあたりの 0.1~50%(モル)の量含まれることが好ましく、0.5~20%(モル)含まれることがさらに好ましい。

また、色調剤は現像時のみ有効に機能を持つように誘導化されたいわゆるプレカーサーであってもよい。

【0025】

有機銀塩を利用した画像形成材料においては広範囲の色調剤が開示されている。同 46-6077 号、同 47-10282 号、同 49-5019 号、同 49-5020 号、同 49-91215 号、同 49-91215 号、同 50-2524 号、同 50-32927 号、同 50-67132 号、同 50-67641 号、同 50-114217 号、同 51-3223 号、同 51-27923 号、同 52-14788 号、同 52-99813 号、同 53-1020 号、同 53-76020 号、同 54-156524 号、同 54-156525 号、同 61-183642 号、特開平 4-56848 号、特公昭 49-10727 号、同 54-20333 号、米国特許 3,080,254 号、同 3,446,648 号、同 3,782,941 号、同 4,123,282 号、同 4,510,236 号、英国特許 1380795 号、ベルギー特許 841910 号などに開示されている。

色調剤の例は、フタルイミドおよび N-ヒドロキシフタルイミド;

スクシンイミド、ピラゾリン-5-オン、ならびにキナゾリノン、3-フェニル-2-ピラゾリン-5-オン、1-フェニルウラゾール、キナゾリンおよび 2,4-チアゾリジンジオンのような環状イミド;

ナフタルイミド(例えば、N-ヒドロキシ-1,8-ナフタルイミド);

コバルト錯体(例えば、コバルトヘキサミントリフルオロアセテート);

3-メルカプト-1,2,4-トリアゾール、2,4-ジメルカプトピリミジン、3-メルカプト-4,5--ジフェニル-1,2,4-トリアゾールおよび 2,5-ジメルカプト-1,3,4-チアジアゾールに例示されるメルカブタン;

N-(アミノメチル)アリアルジカルボキシイミド、(例えば、(N,N-ジメチルアミノメチル)フタルイミドおよび N,N-(ジメチルアミノメチル)-ナフタレン-2,3-ジカルボキシイミド);

In addition, when solid fine particle dispersing, making use of dispersing aid it is good.

[0024]

When additive which is known image it improves "colorant" as is included, optical density becomes high, densely is.

In addition, colorant when forming black silver image even, becomes profitable, densely is.

colorant quantity of 0.1 - 50% (mole) of silver per mole is included in the surface which possesses image-forming layer, it is desirable densely, 0.5 - 20% (mole) it is included, furthermore it is desirable densely.

In addition, colorant only when developing as had function effectively, is good even with so-called precursor which it is induced is converted.

[0025]

Regarding imaging material which utilizes organic silver salt colorant of broad range Japan Unexamined Patent Publication Showa 46-6077 number, same 47 - 10282, same 49 - 5019, same 49 - 5020, same 49 - 91215, same 49 - 91215, same 50 - 2524, same 50 - 32927, same 50 - 67132, same 50 - 67641, same 50 - 114217, same 51 - 3223, same 51 - 27923, same 52 - 14788, Same 52 - 99813, it is disclosed in same 53 - 1020, same 53 - 76020, same 54 - 156524, same 54 - 156525, same 61 - 183642, Japan Unexamined Patent Publication Hei 4-56848 number, Japan Examined Patent Publication Sho 49-10727 number, same 54 - 20333, U.S. Patent 3,080,254 number, same 3,446,648, same 3,782,941, same 4,123,282, same 4,510,236, English patent 1380795 number and Belgian Patent 841910 number etc.

As for example of colorant, phthalimide and N- hydroxy phthalimide;

cyclic imide; succinimide, pyrazoline-5-on, and quinazolinone, 3- phenyl -2- pyrazoline-5-on, 1- phenylurazol, quinazoline and 2 and 4 -thiazolidinedione way

naphthalimide (for example N- hydroxy-1,8-naphthalimide);

cobalt complex (for example cobalt hexamine トリ fluoro アセ t.jp7);

3 -mercapto-1,2, 4- triazole, 2, 4- di mercapto pyrimidine, 3- mercapto-4,5--biphenyl-1,2, 4- triazole and mercaptan; which is illustrated to 2 and 5-di mercapto-1,3, 4- thiadiazole

N- (aminomethyl) aryl dicarboxyimide、 (for example (N, N-dimethylamino methyl) phthalimide and N, N- (dimethylamino methyl) -naphthalene-2, 3- dicarboxyimide);

ジカルボキシイミド);

ならびにブロック化ピラゾール、イソチウロニウム誘導体およびある種の光退色剤(例えば、N,N'-ヘキサメチレンビス(1-カルバモイル-3,5-ジメチルピラゾール)、1,8-(3,6-ジアザオクタン)ビス(イソチウロニウムトリフルオロアセテート)および2-トリブロモメチルスルホニル)-(ベンゾチアゾール));

ならびに 3-エチル-5[(3-エチル-2-ベンゾチアゾリニリデン)-1-メチルエチリデン]-2-チオ-2,4-オキサゾリジンジオン;フタラジノン、フタラジノン誘導体もしくは金属塩、または 4-(1-ナフチル)フタラジノン、6-クロロフタラジノン、5,7-ジメトキシフタラジノンおよび 2,3-ジヒドロ-1,4-フタラジンジオンなどの誘導体;フタラジノンとフタル酸誘導体(例えば、フタル酸、4-メチルフタル酸、4-ニトロフタル酸およびテトラクロロ無水フタル酸など)との組合せ;フタラジン、フタラジン誘導体もしくは金属塩、または 4-(1-ナフチル)フタラジン、6-クロロフタラジン、5,7-ジメトキシフタラジンおよび 2,3-ジヒドロフタラジンなどの誘導体;フタラジンとフタル酸誘導体(例えば、フタル酸、4-メチルフタル酸、4-ニトロフタル酸およびテトラクロロ無水フタル酸など)との組合せ;キナゾリンジオン、ベンズオキサジンまたはナフトオキサジン誘導体;色調調節剤としてだけでなくその場でハロゲン化銀生成のためのハライドイオンの源としても機能するロジウム錯体、例えばヘキサクロロロジウム(III)酸アンモニウム、臭化ロジウム、硝酸ロジウムおよびヘキサクロロロジウム(III)酸カリウムなど;無機過酸化物および過硫酸塩、例えば、過酸化二硫化アンモニウムおよび過酸化水素;1,3-ベンズオキサジン-2,4-ジオン、8-メチル-1,3-ベンズオキサジン-2,4-ジオンおよび 6-ニトロ-1,3-ベンズオキサジン-2,4-ジオンなどのベンズオキサジン-2,4-ジオン;ピリミジンおよび不斉-トリアジン(例えば、2,4-ジヒドロキシピリミジン、2-ヒドロキシ-4-アミノピリミジンなど)、アザウラシル、およびテトラアザペンタレン誘導体(例えば、3,6-ジメルカプト-1,4-ジフェニル-1H,4H-2,3a,5,6a-テトラアザペンタレン、および 1,4-ジ(o-クロロフェニル)-3,6-ジメルカプト-1H,4H-2,3a,5,6a-テトラアザペンタレン)などがある。

[0026]

本発明の色調剤は、溶液、粉末、固体微粒子分散物などいかなる方法で添加してもよい。

固体微粒子分散は公知の微細化手段(例えば、ボールミル、振動ボールミル、サンドミル、コロイ

And blocked pyrazole, isothiuronium derivative and photobleaching agent of kind which is (for example N,N'-hexamethylene bis (1 -carbamoyl-3,5-dimethyl pyrazole), 1 and 8 - (3 and 6 -diaz octane) bis (isothiuronium trifluoroacetate) and 2 -tribromo methyl sulfonyl) - (benzothiazole));

And 3 -ethyl-5 [(3 -ethyl -2- benzothiazolinyldiene) - 1 -methyl ethylidene] - 2 -thio-2, 4- oxazolidine dion; phthalazinone, phthalazinone derivative or metal salt, or 4 - (1 -naphthyl) phthalazinone, 6-chloro phthalazinone, 5,7-dimethoxy phthalazinone and 2 and 3 -dihydro-1, 4-phthalazine dion or other derivative; phthalazinone and phthalic acid derivative (for example phthalic acid, 4-methyl phthalic acid, 4- nitro phthalic acid and tetrachloro phthalic anhydride etc) with combination; phthalazine, phthalazine derivative or metal salt, or 4 - (1 -naphthyl) phthalazine, 6-chloro phthalazine, 5,7-dimethoxy phthalazine and 2 and 3 -dihydro phthalazine or other derivative; phthalazine and phthalic acid derivative (for example phthalic acid, 4- methyl phthalic acid, 4- nitro phthalic acid and tetrachloro phthalic anhydride etc) with combination; Not only as quinazoline dion, benzoxazine or naphtho oxazine derivative; color regulator at that place as source of the halide ion for silver halide production rhodium complex, for example ammonium hexachlororhodate which functions (III);, inorganic peroxide and the persulfate, for example ammonium peroxydisulfide and hydrogen peroxide; 1, 3-benzoxazine-2, 4- dion, 8-methyl-1, 3- benzoxazine-2, 4- dion and 6 -nitro-1, 3- benzoxazine-2, 4- dion or other benzoxazine-2, 4- dion; pyrimidine and asymmetric-triazine such as rhodium bromide, rhodium nitrate and potassium hexachlororhodate (III)(for example 2, 4- dihydroxy pyrimidine, 2 -hydroxy-4- amino pyrimidine etc), there is a azauracil, and a tetraazapentalene derivative (for example 3,6-di mercapto-1, 4-biphenyl-1H,4H-2,3a,5,6a-tetraazapentalene, and 1 and 4 -di (o-chlorophenyl) - 3 and 6 -di mercapto-1H,4H-2,3a,5,6a-tetraazapentalene) etc.

[0026]

It is possible to add colorant of this invention, with whatever method such as solution, powder and solid fine particle dispersion .

solid fine particle dispersion is done with milling means (for example ball mill, vibrating ball mill, sand mill, colloid

ドミル、ジェットミル、ローラーミルなど)で行われる。

また、固体微粒子分散する際に分散助剤を用いてもよい。

【0027】

本発明の画像形成層のうち少なくとも 1 層は以下に述べるポリマーラテックスを全バインダーの 50wt%以上用いた画像形成層であることが好ましい(以降この画像形成層を「本発明の画像形成層」、バインダーに用いるポリマーラテックスを「本発明のポリマーラテックス」と表す)。

ただしここで言う「ポリマーラテックス」とは水不溶な疎水性ポリマーが微細な粒子として水溶性の分散媒中に分散したものである。

分散状態としてはポリマーが分散媒中に乳化されているもの、乳化重合されたもの、ミセル分散されたもの、あるいはポリマー分子中に部分的に親水的な構造を持ち分子鎖自身が分子状分散したものなどいずれでもよい。

なお本発明のポリマーラテックスについては「合成樹脂エマルジョン(奥田平、稲垣寛編集、高分子刊行会発行(1978))」、「合成ラテックスの応用(杉村孝明、片岡靖男、鈴木聡一、笠原啓司編集、高分子刊行会発行(1993))」、「合成ラテックスの化学(室井宗一著、高分子刊行会発行(1970))」などに記載されている。

分散粒子の平均粒径は 1~50000nm、より好ましくは 5~1000nm 程度の範囲が好ましい。

分散粒子の粒径分布に関しては特に制限はなく、広い粒径分布を持つものでも単分散の粒径分布を持つものでもよい。

【0028】

本発明のポリマーラテックスとしては通常の均一構造のポリマーラテックス以外、いわゆるコア/シェル型のラテックスでもよい。

この場合コアとシェルはガラス転移温度を変えると好ましい場合がある。

【0029】

本発明のポリマーラテックスの最低造膜温度(MFT)は-30 deg C~90 deg C、より好ましくは 0 deg C~70 deg C 程度が好ましい。

mill, jet mill, roller mill etc) of public knowledge.

In addition, when solid fine particle dispersing, making use of dispersing aid it is good.

[0027]

It is a image-forming layer which 50 wt% or greater of all binder uses polymer latex which among image-forming layer of this invention as for 1 layer is expressed at least below, it is desirable densely, (polymer latex which "image-forming layer of this invention", uses this image-forming layer of later for binder is displayed "polymer latex of this invention" with.).

However you say here, "polymer latex " with water-insoluble hydrophobic polymer it is something which is dispersed in water soluble dispersion medium as microscopic particle.

Those where polymer is emulsified in dispersion medium as dispersed form. emulsion polymerization those which are done. micelle those which are dispersed. Or in polymer molecule molecular chain itself molecular is good whichever such as those which are dispersed with partially hydrophilic structure.

Furthermore concerning polymer latex of this invention "synthetic resin emulsion (Okuda flat, Inagaki Hiroshi compilation and Kobunshi Kankokai issue (1978))", "Application of synthetic latex (Sugimura Takaaki, Kataoka Yasuo, Suzuki Satoshi one, Kasahara Keiji compilation and Kobunshi Kankokai issue (1993))", it is stated in "chemistry of synthetic latex (Muroi Soichi work, Kobunshi Kankokai issue (1970))" etc.

average particle diameter of dispersed particle range of 1 - 50000 nm, more preferably 5~1000 nm extent is desirable.

In regard to particle diameter distribution of dispersed particle there is not especially restriction, even when being something which has wide particle diameter distribution, it is possible to be something which has particle diameter distribution of monodisperse.

[0028]

Other than polymer latex of conventional uniform structure, it is good even with latex of so-called core/shell type as polymer latex of this invention.

In this case as for core and shell when glass transition temperature is changed, there are times when it is desirable.

[0029]

minimum film production temperature (MFT) of polymer latex of this invention - 30 deg C~90 deg C, more preferably 0 deg C~70 deg C extent is desirable.

最低造膜温度をコントロールするために造膜助剤を添加してもよい。

造膜助剤は可塑剤ともよばれポリマーラテックスの最低造膜温度を低下させる有機化合物(通常有機溶剤)で、例えば前述の「合成ラテックスの化学(室井宗一著、高分子刊行会発行(1970))」に記載されている。

本発明のポリマーラテックスに用いられるポリマー一種としてはアクリル樹脂、酢酸ビニル樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、ゴム系樹脂、塩化ビニル樹脂、塩化ビニリデン樹脂、ポリオレフィン樹脂、またはこれらの共重合体などがある。

ポリマーとしては直鎖のポリマーでも枝分かれしたポリマーでも、また架橋されたポリマーでも良い。

またポリマーとしては単一のモノマーが重合したいわゆるホモポリマーでも良いし、2 種以上のモノマーが重合したコポリマーでも良い。

コポリマーの場合はランダムコポリマーでもブロックコポリマーでも良い。

ポリマーの分子量は数平均分子量で 5000~1000000、好ましくは 10000~100000 程度が好ましい。

分子量が小さすぎるものは画像形成層の力学強度が不十分であり、大きすぎるものは成膜性が悪く好ましくない。

【0030】

本発明に用いられるポリマーラテックスのポリマーは 25 deg C60%RH での平衡含水率が 2wt% 以下、より好ましくは 1wt% 以下のものであることが好ましい。

その下限には特に制限はないが 0.01wt%、さらには 0.03wt% であることが好ましい。

平衡含水率の定義と測定法については、例えば「高分子工学講座 14、高分子材料試験法(高分子学会編、地人書館)」などを参考にすることができる。

【0031】

本発明の画像形成材料の画像形成層のバインダーとして用いられるポリマーラテックスの具体例としては以下のようなものがある。

It is possible to add film forming auxiliary agent in order to control minimum film production temperature.

As for film forming auxiliary agent also plasticizer is called and with organic compound (Usually organic solvent) which decreases, is stated minimum film production temperature of polymer latex in for example aforementioned "chemistry of synthetic latex (Muroi Soichi work, Kobunshi Kankokai issue (1970))".

There is a acrylic resin、vinyl acetate resin、polyester resin、polyurethane resin and rubber type resin、vinyl chloride resin、vinylidene chloride resin、polyolefin resin、or these copolymer etc as polymer type which is used for polymer latex of this invention.

With polymer of straight chain which branch is done and with polymer and in addition it is good with polymer which crosslinking is done as polymer.

In addition it is good even with so-called homopolymer which single monomer polymerized as polymer and, it is good even with copolymer which monomer of 2 kinds or more polymerized.

In case of copolymer with random copolymer and it is good with block copolymer.

molecular weight of polymer 5000 - 1000000, preferably 10000~100000 extent is desirable with the number-average molecular weight.

As for those to which molecular weight is too small dynamic strength of image-forming layer being insufficient, be too large ones film forming behavior are not desirable badly.

[0030]

polymer of polymer latex which is used for this invention equilibrium moisture content with 25 deg C60%RH is something of 2 wt% or less、more preferably 1 wt% or less, it is desirable densely.

There is not especially restriction in lower limit, but 0.01 wt%、furthermore they are 0.03 wt%、it is desirable densely.

Concerning definition and measurement method of equilibrium moisture content, for example "polymer engineering chaired laboratory 14、polymeric material test method (The Society of Polymer Science, Japan compilation, Chijin Shokan)" etc can be referred.

[0031]

Like below there is a thing as embodiment of polymer latex which is used as binder of image-forming layer of imaging material of this invention.

メチルメタクリレート/エチルアクリレート/メタクリル酸コポリマーのラテックス、メチルメタクリレート/2 エチルヘキシルアクリレート/スチレン/アクリル酸コポリマーのラテックス、スチレン/ブタジエン/アクリル酸コポリマーのラテックス、スチレン/ブタジエン/ジビニルベンゼン/メタクリル酸コポリマーのラテックス、メチルメタクリレート/塩化ビニル/アクリル酸コポリマーのラテックス、塩化ビニリデン/エチルアクリレート/アクリロニトリル/メタクリル酸コポリマーのラテックスなど。

また、このようなポリマーは市販もされていて、以下のようなポリマーが利用できる。

例えばアクリル樹脂の例として、セビアン A-4635, 46583, 4601(以上ダイセル化学工業(株)製)、Nipol Lx811, 814, 821, 820, 857(以上日本ゼオン(株)製)など、ポリエステル樹脂としては、FINETEX ES650, 611, 675, 850(以上大日本インキ化学(株)製)、WD-size, WMS(以上イーストマンケミカル製)など、ポリウレタン樹脂としては HYDRAN AP10, 20, 30, 40(以上大日本インキ化学(株)製)など、ゴム系樹脂としては LACSTAR 7310K, 3307B, 4700H, 7132C(以上大日本インキ化学(株)製)、Nipol Lx416, 410, 438C, 2507, (以上日本ゼオン(株)製)など、塩化ビニル樹脂としては G351, G576(以上日本ゼオン(株)製)など、塩化ビニリデン樹脂としては L502, L513(以上旭化成工業(株)製)など、オレフィン樹脂としてはケミパール S120, SA100(以上三井石油化学(株)製)などを挙げることができる。

これらのポリマーは単独で用いてもよいし、必要に応じて2種以上ブレンドして用いても良い。

【0032】

本発明の画像形成層には全バインダーの50wt%以上として上記ポリマーラテックスが用いられるが、70wt%以上に上記ポリマーラテックスを用いることが好ましい。

【0033】

本発明の画像形成層には必要に応じて全バインダーの50wt%以下の範囲でゼラチン、ポリビニルアルコール、メチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロースなどの親水性ポリマーを添加しても良い。

これらの親水性ポリマーの添加量は画像形成層の全バインダーの30wt%以下が好ましい。

【0034】

latex etc of latex, vinylidene chloride/ethyl acrylate/acrylonitrile/methacrylic acid copolymer of latex, methyl methacrylate/vinyl chloride/acrylic acid copolymer of latex, styrene/butadiene/divinyl benzene/methacrylic acid copolymer of latex, styrene/butadiene/acrylic acid copolymer of latex, methyl methacrylate/2 ethylhexyl acrylate/styrene/acrylic acid copolymer of methyl methacrylate/ethyl acrylate/methacrylic acid copolymer.

In addition, also marketing being done, like below polymer can utilize this kind of polymer.

As example of for example acrylic resin, Cevian A-4635, 46583, 4601 (From here top die cell chemical industry (Stocks) make), as polyester resin such as Nipol Lx811, 814, 821, 820, 857 (Or more Nippon Zeon Co. Ltd. (DB 69-054-4911) make), the FINETEX ES650, 611, 675, 850 (Or more Dainippon Ink & Chemicals Inc. (DB 69-057-4512) make), as polyurethane resin such as WD-size, WMS (Or more Eastman Chemical make) Chemipal S120, SA100 (Or more Mitsui Chemicals Inc. (DB 69-056-7037) make) etc can be listed, as olefin resin such as L502, L513 (Or more Asahi Chemical Industry Co. Ltd. (DB 69-053-5364) make), as vinylidene chloride resin such as G351, G576 (Or more Nippon Zeon Co. Ltd. (DB 69-054-4911) make), as rubber type resin such as HYDRAN AP10, 20, 30, 40 (Or more Dainippon Ink & Chemicals Inc. (DB 69-057-4512) make) Lacstar 7310K, 3307B, 4700H, 7132C (Or more Dainippon Ink & Chemicals Inc. (DB 69-057-4512) make), as vinyl chloride resin such as Nipol Lx416, 410, 438C, 2507, (Or more Nippon Zeon Co. Ltd. (DB 69-054-4911) make).

It is possible to use these polymer with alone and, according to need 2 kinds or more blending, it is good using.

【0032】

As 50 wt% or greater of all binder it can use to image-forming layer of this invention the above-mentioned polymer latex, but above-mentioned polymer latex is used for 70 wt% or greater, it is desirable densely.

【0033】

gelatin, polyvinyl alcohol, methylcellulose, hydroxypropyl cellulose, carboxymethyl cellulose, it is good adding hydroxypropyl methylcellulose or other hydrophilic polymer to image-forming layer of the this invention in range of 50 wt% or less of according to need all binder.

addition quantity of these hydrophilic polymer 30 wt% or less of all binder of image-forming layer is desirable.

【0034】

本発明の画像形成層は水系の塗布液を塗布後乾燥して調製することが好ましい。

ただし、ここで言う「水系」とは塗布液の溶媒(分散媒)の 30wt%以上が水であることをいう。

塗布液の水以外の成分はメチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ジメチルホルムアミド、酢酸エチルなどの水混和性の有機溶媒を用いることができる。

具体的な溶媒組成の例としては以下のようなものがある。

水/メタノール=90/10、水/メタノール=70/30、水/エタノール=90/10、水/イソプロパノール=90/10、水/ジメチルホルムアミド=95/5、水/メタノール/ジメチルホルムアミド=80/15/5、水/メタノール/ジメチルホルムアミド=90/5/5。

(ただし数字は wt%を表す。)本発明の画像形成層の全バインダー量は $0.2\sim 30\text{g/m}^2$ 、より好ましくは $1\sim 15\text{m}^2$ の範囲が好ましい。

本発明の画像形成層には架橋のための架橋剤、塗布性改良のための界面活性剤などを添加してもよい。

【0035】

本発明における画像形成材料は画像形成層の付着防止などの目的で表面保護層を設けることができる。

本発明の表面保護層(最上層)のバインダーとしてはいかなるポリマーでもよいが、カルボン酸残基を有するポリマーを 100mg/m^2 以上 5g/m^2 以下含むことが好ましい。

ここでいうカルボキシ残基を有するポリマーとしては天然高分子(ゼラチン、アルギン酸など)、変性天然高分子(カルボキシメチルセルロース、フタル化ゼラチンなど)、合成高分子(ポリメタクリレート、ポリアクリレート、ポリアルキルメタクリレート/アクリレート共重合体、ポリスチレン/ポリメタクリレート共重合体など)などが挙げられる。

このようなポリマーのカルボキシ残基の含有量としてはポリマー100g 当たり 10mmol 以上 1.4mmol 以下であることが好ましい。

また、カルボン酸残基はアルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン、有機カチオンなどと塩を形成してもよい。

このようなポリマーを用いることによって、画像形成層の表面保護層が形成され、画像形成層の表面が保護される。

After coating fabric drying coating solution of aqueous system, manufactures image-forming layer of this invention densely is desirable.

However, you say here, "aqueous system " with 30 wt% or greater of solvent (dispersion medium) of coating solution are water, you say densely.

component other than water of coating solution can use organic solvent of the methyl alcohol, ethyl alcohol, isopropyl alcohol, methyl cellosolve, ethyl cellosolve, dimethylformamide, ethylacetate or other water miscibility.

Like below there is a thing as example of exemplary solvent composition.

water/methanol=90/10、 water/methanol=70/30、 water/ethanol=90/10、 water /isopropanol=90/10、 water /dimethylformamide=95/5、 water/methanol/dimethylformamide=80/15/5、 water/methanol/dimethylformamide=90/5/5。

All binder amount of image-forming layer of (However numeral displays wt%.) this invention range of $0.2 - 30\text{g/m}^2$ 、 more preferably $1\sim 15\text{m}^2$ is desirable.

It is possible to add detergent etc for crosslinking agent, coating property improvement for the crosslinking to image-forming layer of this invention.

【0035】

imaging material in this invention provides surface-protecting layer with deposition prevention or other objective of image-forming layer, it is possible densely.

It is good any polymer, as binder of surface-protecting layer (topmost layer) of this invention, but polymer which possesses carboxylic acid residue is included 5g/m^2 or less of 100mg/m^2 or more, it is desirable densely.

natural polymer (gelatin, alginic acid etc), modified natural polymer (carboxymethyl cellulose and phthalated gelatin etc), you can list synthetic polymer (polymethacrylate, polyacrylate, poly alkyl methacrylate/acrylate copolymer, polystyrene/polymethacrylate copolymer etc) etc as polymer which possesses carboxyl residue referred to here.

It is 1.4 mole or less above polymer per 100 g 10 mmole as content of carboxy residue of this kind of polymer, it is desirable densely.

In addition, carboxylic acid residue alkali metal ion, alkaline earth metal ion and organic cation etc and may form salt.

Using this kind of polymer depending, it prevents

成素材の揮発を防止し、画像形成装置を汚染しない効果が得られる。

また上記のような量で用いるのは、この量が少なくなると実効がなく、多くなりすぎると画像形成材料の含水量が多くなり、写真性能を悪化させやすくなるからである。

【0036】

本発明の表面保護層としては、いかなる付着防止材料を使用してもよい。

付着防止材料の例としては、ワックス、シリカ粒子、スチレン含有エラストマー性ブロックコポリマー(例えば、スチレン-ブタジエン-スチレン、スチレン-イソプレン-スチレン)、酢酸セルロース、セルロースアセテートブチレート、セルロースプロピオネートやこれらの混合物などがある。

また、表面保護層には架橋のための架橋剤、塗布性改良のための界面活性剤などを添加してもよい。

【0037】

本発明における画像形成層または画像形成層の保護層には、米国特許 3,253,921 号、同 2,274,782 号、同 2,527,583 号および同 2,956,879 号に記載されているような光吸収物質およびフィルター染料を使用することができる。

また、例えば米国特許 3,282,699 号に記載のように染料を媒染することができる。

フィルター染料の使用量としては露光波長での吸光度が 0.1~3 が好ましく、0.2~1.5 が特に好ましい。

【0038】

本発明における画像形成層または乳剤層の画像形成層には、艶消剤、例えばデンプン、二酸化チタン、酸化亜鉛、シリカ、米国特許 2,992,101 号および同 2,701,245 号に記載された種類のビーズを含むポリマービーズなどを含有することができる。

また、乳剤面のマット度は星屑故障が生じなければいかに好ましいが、ベック平滑度が 200 秒以上 10000 秒以下が好ましく、特に 300 秒以上 10000 秒以下が好ましい。

【0039】

本発明の画像形成材料の画像形成層を有する面は膜面 pH が 4.5 以下 1.0 以上である必要が

volatilization of the image formation material, effect which does not pollute image-forming equipment is acquired.

In addition because as description above using at quantity, when this quantity decreases, not to be effective, when it becomes too many, water content of imaging material to be many or, photographic performance deteriorating, it becomes easy.

【0036】

As surface-protecting layer of this invention, it is possible to use whatever deposition prevention material.

As example of deposition prevention material, wax, silica particle, styrene-containing elastomeric block copolymer (for example styrene-butadiene-styrene, styrene-isoprene-styrene), there is a cellulose acetate, cellulose acetate butanoate, cellulose propionate and these mixture etc.

In addition, it is possible to add detergent etc for crosslinking agent, coating property improvement for crosslinking to surface-protecting layer.

【0037】

U.S. Patent 3,253,921 number, same 2,274,782, same are stated, light absorption substance and kind of filter dye which can be used 2,527,583 and for same 2,956,879 in protective layer of image-forming layer or image-forming layer in this invention.

In addition, as stated in for example U.S. Patent 3,282,699 number, dye mordant is possible.

absorbance with exposure wavelength 0.1 - 3 is desirable as amount used of the filter dye, 0.2 - 1.5 especially is desirable.

【0038】

Is possible fact that whitener, for example starch, titanium dioxide, zinc oxide, silica, U.S. Patent 2,992,101 number and polymer beads etc which includes beads of kind which is stated in same 2,701,245 are contained to image-forming layer of image-forming layer or emulsion layer in this invention.

In addition, degree of matte of emulsion surface if haze breakdown does not occur, how is good, but Bekk smoothness 200 second or more 10000 second or less are desirable, especially 300 second or more 10000 second or less are desirable.

【0039】

As for surface which possesses image-forming layer of imaging material of this invention it is necessary for film

ある。

膜面 pH の測定法は被測定材料 2cm³ に蒸留水またはイオン交換水を 300 μ l 滴下し 25 deg C で 2 分間放置した後に液部の pH を市販の pH メーターで測定する。

膜面 pH のさらに好ましい値としては 4.3 以下 3.0 以上である。

【0040】

本発明の膜面 pH の調整は画像形成材料調製時に酸またはアルカリを添加することで可能である。

ここで用いる酸としては有機、無機いずれの酸でもよく、例えば硫酸、塩酸、硝酸、リン酸、亜硫酸、炭酸、硼酸、過塩素酸、クエン酸、酢酸、プロピオン酸、パラトルエンスルホン酸、フタル酸、テトラクロロフタル酸、安息香酸、ポリメタクリレート、ポリアクリレート、ポリスチレンスルホン酸などがあげられる。

アルカリとしても有機、無機いずれでもよく、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、アンモニア、テトラブチルアンモニウムハイドロキサイド、トリエチルアミン、N,N-ジエチルアニリン、1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]ウンデセンなどが挙げられる。

また、弱酸と強塩基の塩や強酸と弱塩基の塩を使用してもよく、例えば酢酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、リン酸 2 水素カリウム、硫酸アンモニウムなどが挙げられる。

【0041】

本発明の酸、アルカリの添加法としてはいかようにもよいが、画像形成材料塗布直前の画像形成層塗布液もしくは表面保護層塗布液に添加することが好ましく、水溶液、有機溶剤溶液、分散物添加などいかなる方法でもよい。

また、酸、アルカリの添加量としては目標の膜面 pH を達成する量で有ればいかなる方法でもよいが、1mg/m² 以上 10g/m² 以下が好ましい。

【0042】

本発明における感光性熱現像画像形成材料は感光性ハロゲン化銀を含むことが好ましい。

感光性ハロゲン化銀の形成方法は当業界ではよく知られており例えば、リサーチディスクロー

surface pH to be 4.5 or less 1.0 or greater.

measurement method of film surface pH 300; μ l drips distilled water or deionized water insuffering measurement material 2 cm³ and with 25 deg C 2 min after leaving, measures pH of liquid part with commercial pH meter.

They are 4.3 or less 3.0 or greater film surface pH furthermore as desirable value.

【0040】

Adjustment of film surface pH of this invention is possible by fact that the acid or alkali is added at time of imaging material manufacturing.

It is good organic, inorganic any acid as acid which is used here, can list for example sulfuric acid, hydrochloric acid, nitric acid, phosphoric acid, sulfurous acid, carbon dioxide, boric acid, perchloric acid, citric acid, acetic acid, propanoic acid, p-toluenesulfonic acid, phthalic acid, tetrachlorophthalic acid, benzoic acid, polymethacrylate, polyacrylate, polystyrene sulfonic acid etc.

It is good organic, inorganic whichever as alkali, can list for example sodium hydroxide, potassium hydroxide, lithium hydroxide, calcium hydroxide, magnesium hydroxide, aluminum hydroxide, ammonia, tetra butyl ammonium hydroxide, triethylamine, N, N- diethylaniline, 1,8-diazabicyclo [5.4 . 0] undecene etc.

In addition, it is possible to use salt of salt and the strong acid and weak base of weak acid and strong base, for example sodium acetate, sodium hydrogen carbonate, potassium dihydrogen phosphate, ammonium sulfate etc can list.

【0041】

As addition method of acid, alkali of this invention how it is good, but it adds to image-forming layer coating solution or surface-protecting layer coating solution immediately before imaging material coating fabric densely to be desirable, it is good any method such as aqueous solution, organic solvent solution, dispersion addition.

In addition, if it is a quantity which achieves film surface pH of goal as addition quantity of acid, alkali, how it is good, but 10 g/m² or less of 1 mg/m² or more is desirable.

【0042】

photosensitive thermal developing image forming material in this invention includes photosensitive silver halide, it is desirable densely.

formation method of photosensitive silver halide is known with this industry well and can use the No.17029, of for

ジャー1978年6月の第17029号、および米国特許 3,700,458 号に記載されている方法を用いることができる。

本発明で用いることのできる具体的な方法としては、調製された有機銀塩中にハロゲン含有化合物を添加することにより有機銀塩の銀の一部を感光性ハロゲン化銀に変換する方法、ゼラチンあるいは他のポリマー溶液の中に銀供給化合物およびハロゲン供給化合物を添加することにより感光性ハロゲン化銀粒子を調製し有機銀塩と混合する方法を用いることができる。

本発明において好ましくは後者の方法を用いることができる。

感光性ハロゲン化銀の粒子サイズは、画像形成後の白濁を低く抑える目的のために小さいことが好ましく具体的には $0.20\text{ }\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $0.01\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $0.15\text{ }\mu\text{m}$ 以下、更に好ましくは $0.02\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $0.12\text{ }\mu\text{m}$ 以下がよい。

ここでいう粒子サイズとは、ハロゲン化銀粒子が立方体あるいは八面体のいわゆる正常晶である場合にはハロゲン化銀粒子の稜の長さをいう。

また、ハロゲン化銀粒子が平板状粒子である場合には主表面の投影面積と同面積の円像に換算したときの直径をいう。

その他正常晶でない場合、例えば球状粒子、棒状粒子等の場合には、ハロゲン化銀粒子の体積と同等な球を考えたときの直径をいう。

【0043】

ハロゲン化銀粒子の形状としては立方体、八面体、平板状粒子、球状粒子、棒状粒子、ジャガイモ状粒子等を挙げることができるが、本発明においては特に立方体状粒子、平板状粒子が好ましい。

平板状ハロゲン化銀粒子を用いる場合の平均アスペクト比は好ましくは 100:1~2:1、より好ましくは 50:1~3:1 がよい。

更に、ハロゲン化銀粒子のコーナーが丸まった粒子も好ましく用いることができる。

感光性ハロゲン化銀粒子の外表面の面指数(ミラー指数)については特に制限はないが、分光増感色素が吸着した場合の分光増感効率が高い{100}面の占める割合が高いことが好ましい。

example Research Disclosure 1978 June and method which is stated in U.S. Patent 3,700,458 number.

Of converting portion of silver of organic silver salt to photosensitive silver halide by adding halogen containing compound in organic silver salt which is manufactured as exemplary method which can use with this invention, method. photosensitive silver halide particle can be manufactured by adding silver-supplying compound and halogen-supplying compound in the gelatin or other polymer solution and method which is mixed with organic silver salt can be used.

Regarding to this invention, you can use method of preferably the latter.

As for particle size of photosensitive silver halide, small thing to be desirable $0.20\text{ }\mu\text{m}$ or less, more preferably $0.01\text{ }\mu\text{m}$ or greater $0.15\text{ }\mu\text{m}$ or less, furthermore preferably $0.02\text{ }\mu\text{m}$ or greater $0.12\text{ }\mu\text{m}$ or less is good concretely because of objective which holds down clouding after image formation low.

particle size referred to here, when silver halide particle is so-called regular crystal of cube or octahedron, is length of corner of silver halide particle.

In addition, when silver halide particle is platelet particle, when converting to circular image of same surface area as projected surface area of main surface, it is diameter.

In addition when it is not a regular crystal, in case of for example spherical particle, rod shape particle or other, when thinking volume of silver halide particle and of identical sphere, it is diameter.

【0043】

cube, octahedron, platelet particle, spherical particle, rod shape particle, potato-shaped particle etc can be listed as shape of silver halide particle, but regarding to this invention, especially, cubic particle, platelet particle is desirable.

average aspect ratio when platelet is used preferably 100:1~2:1, more preferably 50:1~3:1 is good.

Furthermore, corner of silver halide particle circle can use also particle which it waited desirably.

Concerning surface index (mirror exponent) of outer surface of photosensitive silver halide particle there is no especially restriction. Ratio which {100} surface where spectral sensitization efficiency when spectral sensitizing pigment adsorbs is high occupies is high, it is desirable densely.

その割合としては 50%以上が好ましく、65%以上がより好ましく、80%以上が更に好ましい。

ミラー指数{100}面の比率は増感色素の吸着における{111}面と{100}面との吸着依存性を利用した T.Tani; J.Imaging Sci., 29, 165(1985 年)に記載の方法により求めることができる。

感光性ハロゲン化銀のハロゲン組成としては特に制限はなく、塩化銀、塩臭化銀、臭化銀、ヨウ臭化銀、ヨウ塩臭化銀、ヨウ化銀のいずれであっても良いが、本発明においては臭化銀、あるいはヨウ臭化銀を好ましく用いることができる。

特に好ましくはヨウ臭化銀であり、ヨウ化銀含有率は 0.1 モル%以上 40 モル%以下が好ましく、0.1 モル%以上 20 モル%以下がより好ましい。

粒子内におけるハロゲン組成の分布は均一であってもよく、ハロゲン組成がステップ状に変化したものでもよく、或いは連続的に変化したものでもよいが、好ましい例として粒子内部のヨウ化銀含有率の高いヨウ臭化銀粒子を使用することができる。

また、好ましくはコア/シェル構造を有するハロゲン化銀粒子を用いることができる。

構造としては好ましくは 2~5 重構造、より好ましくは 2~4 重構造のコア/シェル粒子を用いることができる。

【0044】

本発明の感光性ハロゲン化銀粒子は、ロジウム、レニウム、ルテニウム、オスニウム、イリジウム、コバルト、水銀または鉄から選ばれる金属の錯体を少なくとも一種含有することが好ましい。

これら金属錯体は 1 種類でもよいし、同種金属および異種金属の錯体を二種以上併用してもよい。

好ましい含有率は銀 1 モルに対し 1n モルから 10m モルの範囲が好ましく、10n モルから 100 μモルの範囲がより好ましい。

具体的な金属錯体の構造としては特開平 7-225449 号等に記載された構造の金属錯体を用いることができる。

コバルト、鉄の化合物については六シアノ金属錯体を好ましく用いることができる。

具体例としては、フェリシアン酸イオン、フェロシ

50% or more is desirable as ratio, 65% or more is more desirable, 80% or more furthermore is desirable.

ratio of mirror exponential (100) surface it seeks T.Tani; Journal of Imaging Science which utilizes adsorption dependency of (111) surface and (100) surface in adsorbing of sensitizing dye (8750 - 9237, PSENAC), with method which is stated in 29, 165 (1985) it is possible densely.

As halogen composition of photosensitive silver halide there is not especially restriction, is good with whichever of silver chloride, silver bromochloride, silver bromide, silver iodobromide, silver iodochlorobromide, silver iodide, but regarding to this invention, you can use silver bromide, or silver iodobromide desirably.

With particularly preferably silver iodobromide, silver iodide content ratio 0.1 mole % or more 40 mole % or less is desirable, 0.1 mole % or more 20 mole % or less are more desirable.

Or it is possible to be something which changes in continuous to be possible to be something where halogen composition changes in step as for amount fabric of halogen composition inside particle to be good even with uniform, silver iodobromide particle whose silver iodide content ratio of particle internal is high, but as desirable example can be used.

In addition, silver halide particle which possesses preferably core/shell structure can be used.

core/shell particle of preferably 2~5-fold structure, more preferably 2~4-fold structure can be used as structure.

【0044】

As for photosensitive silver halide particle of this invention, at least one kind contains complex of the metal which is chosen from rhodium, rhenium, ruthenium, osmium, iridium, cobalt, mercury or iron densely is desirable.

These metal complex are good with even 1 kind and, 2 kinds or more it is possible to jointly use complex of same kind metal and dissimilar metal.

As for desirable content range of 10 mmole is desirable from 1 nmole vis-a-vis silver 1 mole, range of 100 μmole is more desirable from 10 nmole.

metal complex of structure which is stated in Japan Unexamined Patent Publication Hei 7-225449 number etc as the structure of exemplary metal complex can be used.

hexacyano metal complex can be used desirably concerning compound of cobalt, iron.

As embodiment, you can list ferricyanide ion, ferrocyanide

アン酸イオン、ヘキサシアノコバルト酸イオンなどが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

ハロゲン化銀中の金属錯体の含有量は均一でも、コア部に高濃度に含有させてもよく、あるいはシェル部に高濃度に含有させてもよく特に制限はない。

【0045】

感光性ハロゲン化銀粒子はヌードル法、フロキュレーション法等、当業界で知られている方法の水洗により脱塩することができるが本発明においては脱塩してもしなくてもよい。

【0046】

本発明における感光性ハロゲン化銀粒子は化学増感されていることが好ましい。

好ましい化学増感法としては当業界でよく知られているように硫黄増感法、セレン増感法、テルル増感法を用いることができる。

また金化合物や白金、パラジウム、イリジウム化合物等の貴金属増感法や還元増感法を用いることができる。

硫黄増感法、セレン増感法、テルル増感法に好ましく用いられる化合物としては公知の化合物を用いることができるが、特開平 7-128768 号等に記載の化合物を使用することができる。

テルル増感剤としては例えばジアシルテルリド類、ビス(オキシカルボニル)テルリド類、ビス(カルバモイル)テルリド類、ジアシルテルリド類、ビス(オキシカルボニル)ジテルリド類、ビス(カルバモイル)ジテルリド類、 $P=Te$ 結合を有する化合物、テルロカルボン酸塩類、 Te -オルガニルテルロカルボン酸エステル類、ジ(ポリ)テルリド類、テルリド類、テルロール類、テルロアセタール類、テルロスルホナート類、 $P-Te$ 結合を有する化合物、含 Te ヘテロ環類、テルロカルボニル化合物、無機テルル化合物、コロイド状テルルなどを用いることができる。

貴金属増感法に好ましく用いられる化合物としては例えば塩化金酸、カリウムクロロオーレート、カリウムオーリチオシアネート、硫化金、金セレン化物、あるいは米国特許 2,448,060 号、英国特許 618,061 号などに記載されている化合物を好ましく用いることができる。

還元増感法の具体的な化合物としてはアスコル

ion、hexacyanocobaltate ion etc, but it is not something which is limited in these.

content of metal complex in silver halide to high concentration may contain, to the core even, or in shell part in high concentration containing well especially restriction is not uniform

【0045】

photosensitive silver halide particle desalting is possible by, water wash of method which is informed with this industry such as noodle method、floculation method, but regarding to this invention, desalting doing, it is not necessary to do.

【0046】

photosensitive silver halide particle in this invention is done chemical sensitization, it is desirable densely.

As desirable chemical sensitization method in order being this industry to be well known, the sulfur sensitization method、selenium sensitization method、tellurium sensitization method can be used.

In addition gold compound and platinum、palladium、iridium compound or other noble metal sensitization method and reductive sensitization method can be used.

compound of public knowledge can be used as compound which is used for the sulfur sensitization method、selenium sensitization method、tellurium sensitization method desirably, but compound which is stated in Japan Unexamined Patent Publication Hei 7-128768 number etc can be used.

for example diacyltelluride and bis (oxycarbonyl) telluride, bis (carbamoyl) telluride, diacyltelluride and bis (oxycarbonyl) di telluride, bis (carbamoyl) di telluride, compound、tellurocarbonate, Te -organyl tellurocarboxylate ester and the di (poly) telluride which possess $P=Te$ bond, compound、 Te -containing heterocyclic ring and tellurocarbonyl compound、inorganic tellurium compound、colloidal tellurium etc which possess telluride, tellurol, telluroacetal, tellurosulfonate and $P-Te$ bond can be used as tellurium sensitizer.

compound which is stated in for example chloroauric acid、potassium chloroaurate、potassium aurithiocyanate、gold sulfide、gold selenide、or U.S. Patent 2,448,060 number and English patent 618,061 number etc as compound which is used for noble metal sensitization method desirably can be used desirably.

for example tin (I) chloride、amino imino methane sulfinic

ビン酸、二酸化チオ尿素の他に例えば、塩化第一スズ、アミノイミノメタンスルフィン酸、ヒドラジン誘導体、ボラン化合物、シラン化合物、ポリアミン化合物等を用いることができる。

また、乳剤の pH を 7 以上または pAg を 8.3 以下に保持して熟成することにより還元増感することができる。

また、粒子形成中に銀イオンのシングルアディクション部分を導入することにより還元増感することができる。

【0047】

本発明の感光性ハロゲン化銀の使用量としては有機銀塩 1 モルに対して感光性ハロゲン化銀 0.01 モル以上 0.5 モル以下が好ましく、0.02 モル以上 0.3 モル以下がより好ましく、0.03 モル以上 0.25 モル以下が特に好ましい。

別々に調製した感光性ハロゲン化銀と有機銀塩の混合方法および混合条件については、それぞれ調製終了したハロゲン化銀粒子と有機銀塩を高速攪拌機やボールミル、サンドミル、コロイドミル、振動ミル、ホモジナイザー等で混合する方法や、あるいは有機銀塩の調製中のいずれかのタイミングで調製終了した感光性ハロゲン化銀を混合して有機銀塩を調製する方法等があるが、本発明の効果が十分に現れる限りにおいては特に制限はない。

【0048】

本発明のハロゲン化銀調製法としては、有機銀塩の一部の銀を有機または無機ハロゲン化合物でハロゲン化するいわゆるハライドーション法も好ましく用いられる。

ここで用いる有機ハロゲン化合物としては有機銀塩と反応しハロゲン化銀を生成する化合物で有ればいかなる物でもよいが、N-ハロゲノイミド(N-ブロモスクシンイミドなど)、ハロゲン化 4 級窒素化合物(臭化テトラブチルアンモニウムなど)、ハロゲン化 4 級窒素塩とハロゲン分子の会合体(過臭化臭化ピリジニウム)などが挙げられる。

無機ハロゲン化合物としては有機銀塩と反応しハロゲン化銀を生成する化合物で有ればいかなる物でもよいが、ハロゲン化アルカリ金属またはアンモニウム(塩化ナトリウム、臭化リチウム、沃化カリウム、臭化アンモニウムなど)、ハロゲン化アルカリ土類金属(臭化カルシウム、塩化マグネシウムなど)、ハロゲン化遷移金属(塩化第 2 鉄、臭化第 2 銅など)、ハロゲン配位子を有する金属錯体(臭化イリジウム酸ナトリウム、塩化

acid、hydrazine derivative、borane compound、silane compound、polyamine compound etc can be used for other than ascorbic acid、thiourea dioxide as the exemplary compound of reductive sensitization method.

In addition, pH of emulsion keeping 7 or greater or pAg in 8.3 or less, reductive sensitization it is possible by maturing.

In addition, reductive sensitization it is possible by introducing single addition portion of the silver ion in grain forming.

【0047】

As amount used of photosensitive silver halide of this invention photosensitive silver halide 0.01 mole or more 0.5 mole or less is desirable vis-a-vis organic silver salt 1 mole, 0.02 mole or more 0.3 mole or less are more desirable, 0.03 mole or more 0.25 mole or less especially are desirable.

silver halide particle and organic silver salt which respectively it manufactures end concerning mixing method and mixing condition of photosensitive silver halide and organic silver salt which are manufactured separately, method of mixing with high-speed stirrer and ball mill、sand mill、colloid mill、vibrating mill、homogenizer etc. Or mixing photosensitive silver halide which it manufactures ends with timing of the any which is in midst of manufacturing organic silver salt, there is a method etc which, manufactures organic silver salt, but if effect of this invention appears in fully, in there is not especially restriction.

【0048】

As silver halide preparation method of this invention, also so-called halidation method which halogenation is done can use silver of portion of organic silver salt desirably with halide compound of the organic or inorganic.

It reacts with organic silver salt as organic halide compound which is used here and if it is a compound which forms silver halide, it is good any ones, but N-halogeno imide (N-bromo succinimide etc), quaternized nitrogen halide compound (tetrabutylammonium bromide etc), you can list quaternized nitrogen halide salt and aggregate (overbrominated pyridinium bromide) etc of the halogen molecule.

It reacts with organic silver salt as inorganic halogen compound and if it is a compound which forms silver halide, it is good any ones, but alkali metal halide or ammonium (sodium chloride、lithium bromide、potassium iodide、ammonium bromide etc), the alkali halide earths metal (calcium bromide、magnesium chloride etc), transition metal halide (iron (III) chloride、copper (II) bromide etc), metal complex which possesses the halogen ligand (sodium bromoiridate、ammonium chlororhodate etc), there is a

ロジウム酸アンモニウムなど)、ハロゲン分子(臭素、塩素、フッ素)などがある。

また、所望の有機無機ハロゲン化合物を併用しても良い。

【0049】

本発明でハライドーションする際のハロゲン化合物の添加量としては有機銀塩 1 モル当たりハロゲン原子として 1m モル~500m モルが好ましく、10m モル~250m モルがさらに好ましい。

【0050】

本発明における増感色素としてはハロゲン化銀粒子に吸着した際、所望の波長領域でハロゲン化銀粒子を分光増感できるもので有ればいかなるものでも良い。

増感色素としては、シアニン色素、メロシアニン色素、コンプレックスシアニン色素、コンプレックスメロシアニン色素、ホロホーラーシアニン色素、スチリル色素、ヘミシアニン色素、オキソノール色素、ヘミオキソノール色素等を用いることができる。

本発明に使用される有用な増感色素は例えば RESEARCH DISCLOSURE Item176431V-A 項(1978 年 12 月 p.23)、同 Item1831X 項(1979 年 8 月 p.437)に記載もしくは引用された文献に記載されている。

特に各種レーザーイメージャー、スキャナー、イメージセッターや製版カメラの光源の分光特性に適した分光感度を有する増感色素を有利に選択することができる。

【0051】

赤色光への分光増感の例としては、He-Ne レーザー、赤色半導体レーザーや LED などのいわゆる赤色光源に対しては、特開昭 54-18726 号に記載の I-1 から I-38 の化合物、特開平 6-75322 号に記載の I-1 から I-35 の化合物および特開平 7-287338 号に記載の I-1 から I-34 の化合物、特公昭 55-39818 号に記載の色素 1 から 20、特開昭 62-284343 号に記載の I-1 から I-37 の化合物および特開平 7-287338 号に記載の I-1 から I-34 の化合物などが有利に選択される。

【0052】

halogen molecule (bromine、chlorine、iodine) etc.

In addition, it is good jointly using desired organic inorganic halide compound.

[0049]

When halidation doing with this invention, as addition quantity of halide compound 1 mmole~500 mmole is desirable as organic silver salt per mole halogen atom, 10 mmole~250 mmole furthermore are desirable.

[0050]

Occasion where it adsorbs into silver halide particle as sensitizing dye in the this invention, if it is something which spectral sensitizing can do silver halide particle with the desired wavelength domain, it is good any ones.

As sensitizing dye, cyanine dye、merocyanine dye、complex cyanine dye、complex merocyanine dye、holopolar cyanine dye、styryl dye、hemicyanine dye、oxonol dye、hemioxonol dye etc can be used.

useful sensitizing dye which is used for this invention for example RESEARCH DISCLOSURE Item176431V-Item A (1978 December p.23), in same Item18 31 X section (1979 August p.437) statement or is stated in literature which quotation is done.

Especially, sensitizing dye which possesses various laser imager、scanner、image setter and spectrum sensitivity which is suited for spectral characteristic of light source of photoengraving camera can be selected profitably.

[0051]

As example of spectral sensitizing to red light, vis-a-vis He-Ne laser、red color semiconductor laser and the LED or other so-called red light source, From I-1 which is stated in dye 1 to 20、Japan Unexamined Patent Publication Showa 6 2- 284343 number which from the I-1 which from I-1 which is stated in Japan Unexamined Patent Publication Showa 5 4- 18726 number is stated in compound、Japan Unexamined Patent Publication Hei 6-75322 number of I-38 from compound of I-35 and I-1 which is stated in Japan Unexamined Patent Publication Hei 7-287338 number is stated in the compound、Japan Examined Patent Publication Sho 55-39818 number of I-34 compound of I-37 and compound etc of I-34 are selected profitably from I-1 which is stated in Japan Unexamined Patent Publication Hei 7-287338 number.

[0052]

750~1400nm の波長領域の半導体レーザー光源に対しては、シアニン、メロシアニン、スチリル、ヘミシアニン、オキソノール、ヘミオキソノールおよびキサンテン色素を含む種々の既知の色素により、スペクトル的に有利に増感させることができる。

有用なシアニン色素は、例えば、チアゾリン核、オキサゾリン核、ピロリン核、ピリジン核、オキサゾール核、チアゾール核、セレナゾール核およびイミダゾール核などの塩基性核を有するシアニン色素である。

有用なメロシアニン染料で好ましいものは、上記の塩基性核に加えて、チオヒダントイン核、ローダニン核、オキサゾリジンジオン核、チアゾリジンジオン核、バルビツール酸核、チアゾリノン核、マロニトリル核およびピラゾロン核などの酸性核も含む。

上記のシアニンおよびメロシアニン色素において、イミノ基またはカルボキシル基を有するものが特に効果的である。

例えば、米国特許 3,761,279 号、同 3,719,495 号、同 3,877,943 号、英国特許 1,466,201 号、同 1,469,117 号、同 1,422,057 号、特公平 3-10391 号、同 6-52387 号、特開平 5-341432 号、同 6-194781 号、同 6-301141 号に記載されたような既知の色素から適当に選択してよい。

【0053】

本発明に用いられる色素の構造として特に好ましいものは、チオエーテル結合含有置換基を有するシアニン色素(例としては特開昭 62-58239 号、同 3-138638 号、同 3-138642 号、同 4-255840 号、同 5-72659 号、同 5-72661 号、同 6-222491 号、同 2-230506 号、同 6-258757 号、同 6-317868 号、同 6-324425 号、特表平 7-500926 号、米国特許 5,541,054 号に記載された色素)、カルボン酸基を有する色素(例としては特開平 3-163440 号、6-301141 号、米国特許 5,441,899 号に記載された色素)、メロシアニン色素、多核メロシアニン色素や多核シアニン色素(特開昭 47-6329 号、同 49-105524 号、同 51-127719 号、同 52-80829 号、同 54-61517 号、同 59-214846 号、同 60-6750 号、同 63-159841 号、特開平 6-35109 号、同 6-59381 号、同 7-146537 号、同 7-146537 号、特表平 55-50111 号、英国特許 1,467,638 号、米国特許 5,281,515 号に記載された色素)が挙げられる。

Vis-a-vis semiconductor laser light source of wavelength domain of 750 - 1400 nm, sensitization it can make profitably spectral with various known dye which includes cyanine, merocyanine, styryl, hemicyanine, oxonol, hemioxonol and xanthene dye.

useful cyanine dye is cyanine dye which possesses for example thiazoline nucleus, oxazoline nucleus, pyrroline nucleus, pyridine nucleus, oxazole nucleus, thiazole nucleus, selenazole nucleus and imidazole nucleus or other basic nucleus.

Desirable ones thiohydantoin nucleus, rhodanine nucleus, oxazolidine dion nucleus, thiazoline dion nucleus, barbituric acid nucleus, thiazolinone nucleus, malononitrile nucleus and pyrazolone nucleus or other acidic nucleus include with useful merocyanine dye in addition to above-mentioned basic nucleus.

In above-mentioned cyanine and merocyanine dye, those which possess the imino group or carboxyl group are especially effective.

for example U.S. Patent 3,761,279 number, same 3,719,495, same 3,877,943, English patent 1,466,201 number, same 1,469,117, same 1,422,057, Japan Examined Patent Publication Hei 3- 103 91 number and same 6 - 52387, Japan Unexamined Patent Publication Hei 5-341432 number, same 6 - 194781, same, it is possible to select suitably from known kind of dye which is stated in 6 - 301141.

【0053】

Especially as for desirable ones, cyanine dye which possesses thioether bond-containing substituent (dye which is stated in Japan Unexamined Patent Publication Showa 62- 58239 number, same 3 - 138638, same 3 - 138642, same 4 - 255840, same 5 - 72659, same 5 - 72661, same 6 - 222491, same 2 - 230506, same 6 - 258757, same 6 - 317,868, same 6 - 324425, Japanese Publication of International Patent Application 7-500926 number and U.S. Patent 5,541,054 number as example), dye which possesses carboxylic acid group (As example Japan Unexamined Patent Publication Hei 3- 163440 number, 6 - 301141, dye which is stated in U.S. Patent 5,441,899 number), you can list merocyanine dye, multinuclei merocyanine dye and multinuclei cyanine dye (dye which is stated in Japan Unexamined Patent Publication Showa 47-6329 number, same 49 - 105524, same 51 - 127719, same 52 - 80829, same 54 - 61517, same 59 - 214846, same 60 - 6750, same 63 - 159841, Japan Unexamined Patent Publication Hei 6-35109 number, same 6 - 59381, same 7 - 146537, same 7 - 146537, Japanese Publication of International Patent Application 55-50111 number, English patent 1,467,638 number and U.S. Patent 5,281,515 number)

【0054】

また、J-band を形成する色素として米国特許 5,510,236 号、同 3,871,887 号の実施例 5 記載の色素、特開平 2-96131 号、特開昭 59-48753 号が開示されており、本発明に好ましく用いることができる。

【0055】

これらの増感色素は単独に用いてもよく、2 種以上組合せて用いてもよい。

増感色素の組合せは特に、強色増感の目的でしばしば用いられる。

増感色素とともに、それ自身分光増感作用をもたない色素あるいは可視光を実質的に吸収しない物質であって、強色増感を示す物質を乳剤中に含んでもよい。

有用な増感色素、強色増感を示す色素の組合せおよび強色増感を示す物質は Research Disclosure 176 巻 17643(1978 年 12 月発行)第 23 頁 IV の J 項、あるいは特公昭 49-25500 号、同 43-4933 号、特開昭 59-19032 号、同 59-192242 号等に記載されている。

【0056】

本発明に用いられる増感色素は 2 種以上を併用してもよい。

増感色素をハロゲン化銀乳剤中に添加させるには、それらを直接乳剤中に分散してもよいし、あるいは水、メタノール、エタノール、プロパノール、アセトン、メチルセロソルブ、2,2,3,3-テトラフルオロプロパノール、2,2,2-トリフルオロエタノール、3-メトキシ-1-プロパノール、3-メトキシ-1-ブタノール、1-メトキシ-2-プロパノール、N,N-ジメチルホルムアミド等の溶媒の単独もしくは混合溶媒に溶解して乳剤に添加してもよい。

【0057】

また、米国特許 3,469,987 号明細書等が開示されているように、色素を揮発性の有機溶剤に溶解し、この溶液を水または親水性コロイド中に分散し、この分散物を乳剤中へ添加する方法、特公昭 44-23389 号、同 44-27555 号、同 57-22091 号等が開示されているように、色素を酸に溶解し、この溶液を乳剤中に添加したり、酸または塩基を共存させて水溶液として乳剤中へ添加する方法、米国特許 3,822,135 号、同 4,006,025 号明細書等が開示されているように

as structure of dye which is used for this invention.

【0054】

In addition, U.S. Patent 5,510,236 number, dye, Japan Unexamined Patent Publication Hei 2- 961 31 number and Japan Unexamined Patent Publication Showa 59-48753 number which are stated in Working Example 5 of same 3,871,887 can be disclosed as dye which forms J-band, can use for this invention desirably.

【0055】

It is possible to use these sensitizing dye for alone, 2 kinds or more combining, touse it is possible.

Combination of sensitizing dye especially is used often with objective of strong color sensitization.

With sensitizing dye, with substance which does not absorb dye or the visible light which does not have that itself spectral sensitizing action substantially, it is possible to include substance which shows strong color sensitization in emulsion.

substance which shows combination and strong color sensitization of dye which shows useful sensitizing dye, strong color sensitization is stated J section, or Japan Examined Patent Publication Sho 49-25500 number and same 43 - 4933, Japan Unexamined Patent Publication Showa 59-19032 number of research Disclosure Vol. 176 17643 (1978 December issues) p. 23 IV, same in 59 -192242 etc.

【0056】

sensitizing dye which is used for this invention may jointly use 2 kinds or more.

sensitizing dye is added in silver halide emulsion, it is possible to disperse those in emulsion directly and, or melting in alone or mixed solvent of the water and methanol, ethanol, propanol, acetone, methyl cellosolve, 2,2,3, 3- tetrafluoropropanol, 2,2, 2- trifluoroethanol, 3- methoxy -1- propanol, 3- methoxy -1- butanol, 1- methoxy -2- propanol, N, N- dimethylformamide or other solvent, it is possible to add to emulsion.

【0057】

In addition, as disclosed in U.S. Patent 3,469,987 specification etc, dye is melted in the organic solvent of volatile, this solution is dispersed in water or hydrophilic colloid, method this dispersion being added to in emulsion. As Japan Examined Patent Publication Sho 44- 23389 number, same 44 - 27555, same in 57 - 22091 etc disclosed, method of melting dye in acid, this solution adding in emulsion, adding to in emulsion coexisting, with acid or base as aqueous solution. TRANSLATION STALLED As Japan Unexamined Patent Publication Showa 53- 102733 number, same

界面活性剤を共存させて水溶液あるいはコロイド分散物としたものを乳剤中に添加する方法、特開昭 53-102733 号、同 58-105141 号に開示されているように親水性コロイド中に色素を直接分散させ、その分散物を乳剤中に添加する方法、特開昭 51-74624 号に開示されているように、レッドシフトさせる化合物を用いて色素を溶解し、この溶液を乳剤中へ添加する方法を用いることもできる。

また、溶解に超音波を用いることもできる。

【0058】

本発明に用いる増感色素を本発明のハロゲン化銀乳剤中に添加する時期は、これまで有用であることが認められている乳剤調製のいかなる工程中であってもよい。

例えば米国特許 2,735,766 号、同 3,628,960 号、同 4,183,756 号、同 4,225,666 号、特開昭 58-184142 号、同 60-196749 号等の明細書に開示されているように、ハロゲン化銀の粒子形成工程または/および脱塩前の時期、脱銀工程中および/または脱塩後から化学熟成の開始前までの時期、特開昭 58-113920 号等の明細書に開示されているように、化学熟成の直前または工程中の時期、化学熟成後、塗布までの時期の乳剤が塗布される前ならばいかなる時期、工程において添加されてもよい。

また、米国特許 4,225,666 号、特開昭 58-7629 号等の明細書に開示されているように、同一化合物を単独で、または異種構造の化合物と組み合わせ、例えば粒子形成工程と化学熟成工程とまたは化学熟成完了後とに分けたり、化学熟成の前または工程と完了後とに分けるなどして分割して添加してもよく、分割して添加する化合物および化合物の組み合わせの種類を変えて添加してもよい。

【0059】

本発明における増感色素の使用量としては感度やカブリなどの性能に合わせて所望の量でよいが、感光性層のハロゲン化銀 1 モル当たり 10^{-6} ~1 モルが好ましく、 10^{-4} ~ 10^{-1} モルがさらに好ましい。

【0060】

本発明におけるハロゲン化銀乳剤または/および有機銀塩は、カブリ防止剤、安定剤および安定剤前駆体によって、付加的なカブリの生成に対して更に保護され、在庫貯蔵中における感度

disclosed in 58 - 105141, dispersing the dye directly in hydrophilic colloid, method of adding dispersion in the emulsion. As disclosed in Japan Unexamined Patent Publication Showa 51-74624 number, it melts dye making use of the compound which red shift is done, it is possible also to use method which adds this solution to in emulsion. U.S. Patent 3,822,135 specification detergent aqueous solution colloid dispersion emulsion

In addition, it is possible also to use ultrasound for melting.

【0058】

time which adds sensitizing dye which is used for this invention in the silver halide emulsion of this invention is useful so far and it is good in any step of the emulsion preparation which is recognized densely.

As for example U.S. Patent 2,735,766 number and same 3,628,960, same 4,183,756, same 4,225,666, Japan Unexamined Patent Publication Showa 58-184142 number, disclosed in same 60 - 196749 or other specification, way in time, desilvering step before grain forming process and/or desalting of silver halide from after and/or desalting it is disclosed in time, Japan Unexamined Patent Publication Showa 58-113920 number or other specification to before starting chemical ripening, after time, chemical ripening immediately before chemical ripening or in the step, Before if emulsion of time to coating fabric is applied, it is, it is possible to be added in what time, step.

In addition, way U.S. Patent 4,225,666 number, it is disclosed in Japan Unexamined Patent Publication Showa 58-7629 number or other specification, same compound with alone, in for example grain forming process and you divide in chemical ripening process or after chemical ripening completing or combining with compound of different kind structure, before chemical ripening or in step and such as divide after completing doing dividing, it is possible to add, Dividing, changing kind of combination of compound and compound which it adds, it is possible to add.

【0059】

Adjusting to sensitivity and fog or other performance, as amount used of sensitizing dye in the this invention it is possible to be a desired amount, but per mole of silver halide 10^{-6} ~1 mole of photosensitive layer is desirable, 10^{-4} ~ 10^{-1} mole furthermore are desirable.

【0060】

silver halide emulsion and/or organic silver salt in this invention with antifoggant, stabilizer and stabilizer precursor, furthermore can be protected vis-a-vis formation of additive fog, can be stabilized vis-a-vis decrease of sensitivity

の低下に対して安定化することができる。

単独または組合せて使用することができる適当なカブリ防止剤、安定剤および安定剤前駆体は、米国特許 2,131,038 号および同 2,694,716 号に記載のチアゾニウム塩、米国特許 2,886,437 号および同 2,444,605 号に記載のアザインデン、米国特許 2,728,663 号に記載の水銀塩、米国特許 3,287,135 号に記載のウラゾール、米国特許 3,235,652 号に記載のスルホカテコール、英国特許 623,448 号に記載のオキシム、ニトロン、ニトロインダゾール、米国特許 2,839,405 号に記載の多価金属塩、米国特許 3,220,839 号に記載のチウロニウム塩、ならびに米国特許 2,566,263 号および同 2,597,915 号に記載のパラジウム、白金および金塩、米国特許 4,108,665 号および同 4,442,202 号に記載のハロゲン置換有機化合物、米国特許 4,128,557 号および同 4,137,079 号、同 4,138,365 号および同 4,459,350 号に記載のトリアジンならびに米国特許 4,411,985 号に記載のリン化合物などがある。

[0061]

本発明に好ましく用いられるカブリ防止剤は有機ハロゲン化合物であり、例えば、特開昭 50-119624 号、同 50-120328 号、同 51-121332 号、同 54-58022 号、同 56-70543 号、同 56-99335 号、同 59-90842 号、同 61-129642 号、同 62-129845 号、特開平 6-208191 号、同 7-5621 号、同 7-2781 号、同 8-15809 号、米国特許 5340712 号、同 5369000 号、同 5464737 号に開示されているような化合物が挙げられる。

[0062]

本発明のカブリ防止剤は、溶液、粉末、固体微粒子分散物などいかなる方法で添加してもよい。

固体微粒子分散は公知の微細化手段(例えば、ボールミル、振動ボールミル、サンドミル、コロイドミル、ジェットミル、ローラーミルなど)で行われる。

また、固体微粒子分散する際に分散助剤を用いてもよい。

[0063]

本発明を実施するために必要ではないが、乳剤層にカブリ防止剤として水銀(II)塩を加えることが有利なことがある。

この目的に好ましい水銀(II)塩は、酢酸水銀お

in in warehousing.

alone or combining, as for suitable antifoggant, stabilizer and stabilizer precursor which you can use, polyvalent metal salt which is stated in oxime, nitron, nitro indazole, U.S. Patent 2,839,405 number which is stated in sulfo catechol, English patent 623,448 number which is stated in urazol, U.S. Patent 3,235,652 number which is stated in mercury salt, U.S. Patent 3,287,135 number which is stated in the U.S. Patent 2,131,038 number and thiazonium salt, U.S. Patent 2,886,437 number which is stated in same 2,694,716 and azaindene, U.S. Patent 2,728,663 number which is stated in same 2,444,605, thiuronium salt, and U.S. Patent 2,566,263 number and are stated in same 2,597,915 palladium, platinum and gold salt, U.S. Patent 4,108,665 number and is stated in same 4,442,202 the halogen substituted organic compound, U.S. Patent 4,128,557 number which are stated in U.S. Patent 3,220,839 number and same 4,137,079, same 4,138,365 and there is a triazine which is stated in same 4,459,350 and a phosphorus compound etc which is stated in U.S. Patent 4,411,985 number.

[0061]

As for antifoggant which is used for this invention desirably with organic halide compound, for example Japan Unexamined Patent Publication Showa 50-119624 number, same 50 - 120328, same 51 - 121332, same 54 - 58022, same 56 - 70543, same 56 - 99335, same 59 - 90842, same 61 - 129642, same 62 - 129845, Japan Unexamined Patent Publication Hei 6-208191 number and same 7 - 5621, same 7 - 2781, same 8 - 15809, U.S. Patent 5340712 number, same 5369000, You can list kind of compound which is disclosed in same 5464737.

[0062]

It is possible to add antifoggant of this invention, with whatever method such as solution, powder and solid fine particle dispersion.

solid fine particle dispersion is done with milling means (for example ball mill, vibrating ball mill, sand mill, colloid mill, jet mill, roller mill etc) of public knowledge.

In addition, when solid fine particle dispersing, making use of dispersing aid it is good.

[0063]

It is not necessary in order to execute this invention. mercury (II) salt is added to emulsion layer as antifoggant, densely the beneficial densely it is.

Desirable mercury (II) salt is mercury acetate and mercury

よび臭化水銀である。

本発明に使用する水銀の添加量としては、塗布された銀 1 モル当たり好ましくは 1n モル~1m モル、さらに好ましくは 10n モル~100 μ m モルの範囲である。

【0064】

本発明における感光性現像画像形成材料は高感度化やカブリ防止を目的として安息香酸類を含有しても良い。

本発明の安息香酸類はいかなる安息香酸誘導体でもよいが、好ましい構造の例としては、米国特許 4,784,939 号、同 4,152,160 号、特願平 8-151242 号、同 8-151241 号、同 8-98051 号などに記載の化合物が挙げられる。

本発明の安息香酸類は画像形成材料のいかなる部位に添加しても良いが、添加層としては画像形成層である感光性層を有する面の層に添加することが好ましく、有機銀塩含有層に添加することがさらに好ましい。

本発明の安息香酸類の添加時期としては塗布液調製のいかなる工程で行っても良く、有機銀塩含有層に添加する場合は有機銀塩調製時から塗布液調製時のいかなる工程でも良いが有機銀塩調製後から塗布直前が好ましい。

本発明の安息香酸類の添加法としては粉末、溶液、微粒子分散物などいかなる方法で行っても良い。

また、増感色素、還元剤、色調剤など他の添加物と混合した溶液として添加しても良い。

本発明の安息香酸類の添加量としてはいかなる量でも良いが、銀 1 モル当たり 1 μ モル以上 2 モル以下が好ましく、1m モル以上 0.5 モル以下がさらに好ましい。

【0065】

本発明には現像を抑制あるいは促進させ現像を制御するため、分光増感効率を向上させるため、現像前後の保存性を向上させるためなどにメルカプト化合物、ジスルフィド化合物、チオン化合物を含有させることができる。

【0066】

本発明にメルカプト化合物を使用する場合、い

bromide in this objective.

per mole of silver preferably 1 nmole~1 mmole, which coating fabric is done furthermore it is a range of preferably 10 nmole~100 μ m mol as addition quantity of mercury which is used for the this invention.

[0064]

photosensitive developed image formation material in this invention is good containing benzoic acid with increasing sensitivity and fog prevention as objective.

As for benzoic acid of this invention it is good any benzoic acid derivative U.S. Patent 4,784,939 number and same 4,152,160, Japan Patent Application Hei 8-151242 number, same 8 - is stated you can list 151241, same in 8 - 98051 etc compound which, but as example of the desirable structure.

It is good adding benzoic acid of this invention to whatever site of the imaging material, but it adds to layer of surface which possesses the photosensitive layer which is a image-forming layer as added layer densely to be desirable, it adds to organic silver salt containing layer densely furthermore it is desirable.

It is good doing with whatever step of coating liquid preparation as addition time of the benzoic acid of this invention, when it adds to organic silver salt containing layer, from at time of the organic silver salt preparation any step at time of coating liquid preparation it is good, but immediately before of coating fabric is desirable from after organic silver salt preparation.

It is good doing with whatever method such as powder and solution, fine particle dispersion as the addition method of benzoic acid of this invention.

In addition, it is good adding as solution which such as sensitizing dye, reductant, colorant with other additive is mixed.

It is good any quantity, as addition quantity of benzoic acid of this invention, but 2 mole or less above per mole of silver 1 μ mole is desirable, 0.5 mole or less of 1 mmole or more furthermore is desirable.

[0065]

In this invention controlling or promoting development, or in order to control development, in order spectral sensitization efficiency to improve, storage property of development front and back mercapto compound, disulfide chemical compound, it can contain thione compound in order etc to improve.

[0066]

When mercapto compound is used for this invention, it is

かなる構造のものでも良いが、Ar-SM、Ar-S-S-Ar で表されるものが好ましい。

式中、M は水素原子またはアルカリ金属原子であり、Ar は 1 個以上の窒素、イオウ、酸素、セレンウムもしくはテルリウム原子を有する芳香環基または縮合芳香環基である。

好ましくは、これらの基中の複素芳香環はベンズイミダゾール、ナフスイミダゾール、ベンゾチアゾール、ナフトチアゾール、ベンズオキサゾール、ナフスオキサゾール、ベンゾセリナゾール、ベンゾテルラゾール、イミダゾール、オキサゾール、ピラゾール、トリアゾール、チアジアゾール、テトラゾール、トリアジン、ピリミジン、ピリダジン、ピラジン、ピリジン、プリン、キノリンまたはキナゾリノンである。

この複素芳香環は、例えば、ハロゲン(例えば、Br および Cl)、ヒドロキシ、アミノ、カルボキシ、アルキル(例えば、1 個以上の炭素原子、好ましくは 1~4 個の炭素原子を有するもの)およびアルコキシ(例えば、1 個以上の炭素原子、好ましくは 1~4 個の炭素原子を有するもの)からなる置換基群から選択されるものを有してもよい。

メルカプト置換複素芳香族化合物をととしては、2-メルカプトベンズイミダゾール、2-メルカプトベンズオキサゾール、2-メルカプトベンゾチアゾール、2-メルカプト-5-メチルベンズイミダゾール、6-エトキシ-2-メルカプトベンゾチアゾール、2,2'-ジチオビス-ベンゾチアゾール、3-メルカプト-1,2,4-トリアゾール、4,5-ジフェニル-2-イミダゾールチオール、2-メルカプトイミダゾール、1-エチル-2-メルカプトベンズイミダゾール、2-メルカプトキノリン、8-メルカプトプリン、2-メルカプト-4(3H)-キノゾリノン、7-トリフルオロメチル-4-キノリンチオール、2,3,5,6-テトラクロロ-4-ピリジンチオール、4-アミノ-6-ヒドロキシ-2-メルカプトピリミジンモノヒドレート、2-アミノ-5-メルカプト-1,3,4-チアジアゾール、3-アミノ-5-メルカプト-1,2,4-トリアゾール、4-ヒドロキシ-2-メルカプトピリミジン、2-メルカプトピリミジン、4,6-ジアミノ-2-メルカプトピリミジン、2-メルカプト-4-メチルピリミジンヒドロクロリド、3-メルカプト-5-フェニル-1,2,4-トリアゾール、2-メルカプト-4-フェニルオキサゾールなどが挙げられるが、本発明はこれらに限定されない。

[0067]

これらのメルカプト化合物の添加量としては画像形成層である乳剤層中に銀 1 モル当たり 0.001~1.0 モルの範囲が好ましく、さらに好ましくは、銀の 1 モル当たり 0.01~0.3 モルの量である。

good with those of what structure, but those which are displayed with Ar-SM、Ar-S-S-Ar are desirable.

In Formula, as for M with hydrogen atom or alkali metal atom, as for the Ar nitrogen, sulfur, oxygen, selenium of one or more or it is a aromatic ring or fused aromatic ring basis which possesses tellurium atom.

heteroaromatic ring in basis of preferably, these is benzimidazole, naphth imidazole, benzothiazole, naphthothiazole, benzoxazole, naphth oxazole, benzoselenazole, benzotellurazole, imidazole, oxazole, pyrazole, triazole, thiadiazole, tetrazole, triazine, pyrimidine, pyridazine, pyrazine, pyridine, purine, quinoline or quinazolinone.

This heteroaromatic ring, for example halogen (for example Br and Cl), hydroxy, amino, carboxy, alkyl (Those which possess carbon atom of carbon atom, preferably 1~4 of for example one or more.) and may possess those which are selected from substituent group which consists of alkoxy (Those which possess carbon atom of carbon atom, preferably 1~4 of for example one or more.).

As mercapto-substituted heteroaromatic compound, 2-mercaptobenzimidazole, 2-mercapto benzoxazole, 2-mercaptobenzothiazole, 2-mercapto-5-methyl benzimidazole, 6-ethoxy-2-mercaptobenzothiazole, 2,2'-dithio bis-benzothiazole, 3-mercapto-1,2,4-triazole, 4,5-biphenyl-2-imidazole thiol, 2-mercapto imidazole, 1-ethyl-2-mercaptobenzimidazole, 2-mercapto quinoline, 8-mercaptopurine, 2-mercapto-4(3H) you can list quinazolinone, 7-trifluoromethyl-4-quinoline thiol, 2,3,5,6-tetrachloro-4-pyridine thiol, 4-amino-6-hydroxy-2-mercapto pyrimidine monohydrate, 2-amino-5-mercapto-1,3,4-thiadiazole, 3-amino-5-mercapto-1,2,4-triazole, 4-hydroxy-2-mercapto pyrimidine, 2-mercapto pyrimidine, 4,6-diamino-2-mercapto pyrimidine, 2-mercapto-4-methyl pyrimidine hydro chloride, 3-mercapto-5-phenyl-1,2,4-triazole, 2-mercapto-4-phenyl oxazole etc, but this invention is not limited in these.

[0067]

Range of per mole of silver 0.001~1.0 mole is desirable in emulsion layer which is a image-forming layer as the addition quantity of these mercapto compound, furthermore it is a quantity of per mole 0.01~0.3 mole of the preferably, silver.

【0068】

本発明における画像形成層には、可塑剤および潤滑剤として多価アルコール(例えば、米国特許 2,960,404 号に記載された種類のグリセリンおよびジオール)、米国特許 2,588,765 号および同 3,121,060 号に記載の脂肪酸またはエステル、英国特許 955,061 号に記載のシリコン樹脂などを用いることができる。

【0069】

本発明は、超硬調画像形成のため超硬調化剤を用いることができる。

例えば、米国特許 5,464,738 号、同 5,496,695 号、同 6,512,411 号、同 5,536,622 号、日本特許特願平 7-228627 号、同 8-215822 号、同 8-130842 号、同 8-148113 号、同 8-156378 号、同 8-148111 号、同 8-148116 号に記載のヒドラジン誘導体、あるいは、日本特許特願平 8-83566 号に記載の四級窒素原子を有する化合物や米国特許 5,545,515 号に記載のアクリロニトリル化合物を用いることができる。

化合物の具体例としては、前記米国特許 5,464,738 号の化合物 1-10、同 5,496,695 号の H-1~H-28、特願平 8-215822 号の 1-1~1-86、同 8-130842 号の H-1~H-62、同 8-148113 号の 1-1~1-21、同 8-148111 号の 1-50、同 8-148116 号の 1-40、同 8-83566 号の P-1~P-26、および T-1~T-18、米国特許 5,545,515 号の CN-1~CN-13 などが挙げられる。

【0070】

また、本発明は超硬調画像形成のために、前記の超硬調化剤とともに硬調化促進剤を併用することができる。

例えば、米国特許 5,545,505 号に記載のアミン化合物、具体的には AM-1~AM-5、同 5,545,507 号に記載のヒドロキサム酸類、具体的には HA-1~HA-11、同 5,545,507 号に記載のアクリロニトリル類、具体的には CN-1~CN-13、同 5,558,983 号に記載のヒドラジン化合物、具体的には CA-1~CA-6、日本特許特願平 8-132836 号に記載のオニウム塩類、具体的には A-1~A-42、B-1~B-27、C-1~C-14 などを用いることができる。

【0071】

これらの超硬調化剤、および硬調化促進剤の合成方法、添加方法、添加量等は、それぞれの前記引用特許に記載されているように行うことができる。

【0068】

polyhydric alcohol (glycerine and diol of kind which is stated in for example U.S. Patent 2,960,404 number), U.S. Patent 2,588,765 number and aliphatic acid which is stated in the same 3,121,060 or silicone resin etc which is stated in ester, English patent 955,061 number can be used to image-forming layer in this invention, as plasticizer and lubricant.

【0069】

this invention, because of ultrahard tone image formation can use superhardening agent.

for example U.S. Patent 5,464,738 number and same 5,496,695, same 6,512,411, same 5,536,622, Japan Patent Application Hei 7-228627 number, same 8 - 215822, same 8 - 130842, same 8 - 148113, same 8 - 156378, same 8 - 148111, same hydrazine derivative, which is stated in 8 - 148116 or, acrylonitrile chemical compound which is stated in compound and U.S. Patent 5,545,515 number which possess quaternary nitrogen atom which is stated in Japan Patent Application Hei 8-83566 number can be used.

As embodiment of compound, 1 - 1 - 1 - 21 of H-1~H-62, same 8 - 148113 of 1-1~1-86, same 8 - 130842 of H-1~H-28, Japan Patent Application Hei 8-215822 number of compound 1~10, same 5,496,695 of aforementioned U.S. Patent 5,464,738 number, of 1 - 40, same you can list P-1~P-26, 8 - 83566 of 1 - 50 and same 8 - 148116 of same 8 - 148111 and CN- 1~CN- 13 etc of T-1~T-18, U.S. Patent 5,545,515 number.

【0070】

In addition, this invention because of ultrahard tone image formation, with aforementioned superhardening agent can jointly use hardening promoter.

amine compound, which is stated in for example U.S. Patent 5,545,505 number hydroxamic acid which in AM-1~AM-5, same 5,545,507 are stated concretely, acrylonitrile which in HA-1~HA-11, the same 5,545,507 are stated concretely, hydrazine compound, which in CN- 1~CN- 13, the same 5,558,983 is stated concretely onium salt and A-1~A-42, B-1~B-27, C-1~C-14 etc which are stated concretely in CA-1~CA-6, Japan Patent Application Hei 8-132836 number can be used concretely.

【0071】

As stated in respective aforementioned quotation patent, it does, these superhardening agent, and synthetic method, addition method, addition quantity etc of hardening promoter, it is possible densely.

[0072]

本発明の一態様である感光性熱現像形成材料に用いられる熱現像写真用乳剤は、支持体上の一またはそれ以上の層に含有される。

一層の構成は有機銀塩、ハロゲン化銀、現像剤およびバインダー、ならびに色調剤、被覆助剤および他の補助剤などの所望による追加の材料を含まなければならない。

二層の構成は、第 1 乳剤層(通常は支持体に隣接した層)中に有機銀塩およびハロゲン化銀を含み、第 2 層または両層中にいくつかの他の成分を含まなければならない。

しかし、全ての成分を含む単一乳剤層および保護トップコートを含んでなる二層の構成も考えられる。

多色感光性熱現像写真材料の構成は、各色についてこれらの二層の組合せを含んでよく、また、米国特許 4,708,928 号に記載されているように単一層内に全ての成分を含んでいてもよい。

多染料多色感光性熱現像写真材料の場合、各乳剤層は、一般に、米国特許 4,460,681 号に記載されているように、各乳剤層(感光性層)の間に官能性もしくは非官能性のバリアー層を使用することにより、互いに区別されて保持される。

[0073]

本発明の感光性熱現像画像形成材料の感光性層には色調改良、イラジエーション防止の観点から各種染料や顔料を用いることができる。

本発明の感光性層に用いる染料および顔料はいかなるものでもよいが、例えばカラーインデックス記載の顔料や染料があり、具体的にはピラゾロアゾール染料、アントラキノ染料、アゾ染料、アゾメチン染料、オキソノール染料、カルボシアニン染料、スチリル染料、トリフェニルメタン染料、インドアニリン染料、インドフェノール染料、フタロシアニンをはじめとする有機顔料、無機顔料などが挙げられる。

本発明に用いられる好ましい染料としてはアントラキノ染料(例えば特開平 5-341441 号記載の化合物 1-9、特開平 5-165147 号記載の化合物 3-6~18 および 3-23~38 など)、アゾメチン染料(特開平 5-341441 号記載の化合物 17~47 など)、インドアニリン染料(例えば特開平 5-289227 号記載の化合物 11~19、特開平 5-341441 号記載の

[0072]

thermal developing photograph emulsion which is used for photosensitive thermal developing molding material which is a one embodiment of this invention on support one or is contained in layer above that.

More, constitution must include additional material in organic silver salt, silver halide, developer and binder, and colorant, coating aid and other auxiliary agent or other desire.

Constitution of two layers, including organic silver salt and silver halide in the first emulsion layer (Usually layer which is adjacent to support), must include several other component in second tier or both layers.

But, including single emulsion layer and protective topcoat which include all component, also constitution of two layers which becomes is thought.

Constitution of multicolor-sensitive thermally developing photographic material may include combination of these two layers concerning each color, in addition, as stated in U.S. Patent 4,708,928 number, inside monolayer to include all component is possible.

In case of multidye multicolor-sensitive thermally developing photographic material, each emulsion layer is kept, as generally, stated in the U.S. Patent 4,460,681 number, being distinguished mutually by using barrier layer of the functionality or nonfunctional between each emulsion layer (photosensitive layer).

[0073]

Various dye or pigment can be used to photosensitive layer of photosensitive thermal developing image forming material of this invention from viewpoint of color improvement and irradiation prevention.

dye and pigment which is used for photosensitive layer of this invention is good any ones, but there is a pigment or dye which is stated in for example color index, concretely you can list organic pigment, inorganic pigment etc which begins pyrazolo azole dye, anthraquinone dye, azo dye, azomethine dye, oxazole dye, carbocyanine dye, styryl dye, triphenylmethane dye, indoaniline dye, indophenol dye, phthalocyanine.

anthraquinone dye (compound 3- 6~18 and 3 it states in compound 1~9, Japan Unexamined Patent Publication Hei 5-165147 number which is stated in the for example Japan Unexamined Patent Publication Hei 5-341441 number - 23 - 38 etc), azomethine dye (compound 17~47 etc which is stated in Japan Unexamined Patent Publication Hei 5-341441 number), indoaniline dye (compound 2- 10~11 etc which is

化合物 47、特開平 5-165147 号記載の化合物 2-10~11 など)およびアゾ染料(特開平 5-341441 号記載の化合物 10~16)が挙げられる。

これらの染料の添加法としては、溶液、乳化物、固体微粒子分散物、高分子媒染剤に媒染された状態などいかなる方法でも良い。

これらの化合物の使用量は目的の吸収量によって決められるが、一般的に 1 m^2 当たり $1\text{ }\mu\text{g}$ 以上 1 g 以下の範囲で用いることが好ましい。

【0074】

本発明においてはアンチハレーション層を感光性層に対して光源から遠い側に設けることができる。

アンチハレーション層は所望の波長範囲での最大吸収が 0.3 以上 2 以下であることが好ましく、さらに好ましくは 0.5 以上 2 以下の露光波長の吸収であり、かつ処理後の可視領域における吸収が 0.001 以上 0.5 未満であることが好ましく、さらに好ましくは 0.001 以上 0.3 以下の光学濃度を有する層であることが好ましい。

本発明でハレーション防止染料を使用する場合、こうした染料は波長範囲で目的の吸収を有し、処理後に可視領域での吸収が充分少なく、上記アンチハレーション層の好ましい吸光度スペクトルの形状が得られればいかなる化合物でも良い。

例えば以下に挙げるものが開示されているが本発明はこれに限定されるものではない。

単独の染料としては特開昭 59-56458 号、特開平 2-216140 号、同 7-13295 号、同 7-11432 号、米国特許 5,380,635 号記載、特開平 2-68539 号公報第 13 頁左下欄 1 行目から同 14 頁左下欄 9 行目、同 3-24539 号公報第 14 頁左下欄から同 16 頁右下欄記載の化合物があり、処理で消色する染料としては特開昭 52-139136 号、同 53-132334 号、同 56-501480 号、同 57-16060 号、同 57-68831 号、同 57-101835 号、同 59-182436 号、特開平 7-36145 号、同 7-199409 号、特公昭 48-33692 号、同 50-16648 号、特公平 2-41734 号、米国特許 4,088,497 号、同 4,283,487 号、同 4,548,896 号、同 5,187,049 号がある。

stated in compound 47、Japan Unexamined Patent Publication Hei 5-165147 number which is stated in compound 11~19、Japan Unexamined Patent Publication Hei 5-341441 number which is stated in for example Japan Unexamined Patent Publication Hei 5-289227 number) and you can list azo dye (compound 10~16 which is stated in Japan Unexamined Patent Publication Hei 5-341441 number) as desirable dye where it is used for this invention.

As addition method of these dye, it is good to solution, emulsion, solid fine particle dispersion, polymer mordant dye any method such as state which mordant is done.

amount used of these compound is decided with absorbed amount of objective, butper 1 m^2 it uses generally in range of $1\text{ }\mu\text{g}$ or more 1 g or less, it is desirable densely.

【0074】

Regarding to this invention, it provides antihalation layer on side which is distant from light source vis-a-vis photosensitive layer, it is possible densely.

antihalation layer maximum absorption with desired wavelength range is 0.3 or greater 2 or less, it is desirable densely, furthermore with absorption of exposure wavelength of preferably 0.5 or greater 2 or less, absorption at same time in visible region after treating is under 0.001 or more 0.5, it is desirable densely, furthermore it is a layer which possesses optical density of preferably 0.001 or more 0.3 or less, it is desirable densely.

When halation-preventing dye is used with this invention, such dye has absorption of objective with wavelength range, after treating absorption with visible region satisfactory is little, if shape of absorbance spectrum where the above-mentioned antihalation layer is desirable is acquired, is good any compound.

Those which are listed below for example are disclosed, but this invention is not something which is limited in this.

Japan Unexamined Patent Publication Showa 59-56458 number and Japan Unexamined Patent Publication Hei 2-216140 number, there to be a compound which from same 7 - 13295, same 7 - 11432, U.S. Patent 5,380,635 number statement and the Japan Unexamined Patent Publication Hei 2-68539 disclosure page 13 lower left column line 1 from same 14 page lower left column line 9, same 3 - 24539 disclosure page 14 lower left column is stated in the same 16 page right lower column as dye of alone, as dye which bleached is done in treatment Japan Unexamined Patent Publication Showa 52-139136 number, same 53 - 132,334, same 56 - 501480, same 57 - 16060, Same 57 - 68,831, same 57 - 101835, same 59 - 182436, Japan Unexamined Patent Publication Hei 7-36145 number, same 7 - 199409, Japan Examined Patent Publication Sho 48-33692 number, same 50

【0075】

本発明の画像形成材料は、支持体の一方の側に少なくとも 1 層のハロゲン化銀乳剤を含む感光性層のような画像形成層を有し、他方の側にバック層(バックング層)を有する、いわゆる片面画像形成材料であることが好ましい。

【0076】

本発明において、搬送性改良のためにマット剤を添加しても良い。

マット剤は、一般に水に不溶性の有機または無機化合物の微粒子である。

マット剤としては任意のものを使用でき、例えば米国特許 1,939,213 号、同 2,701,245 号、同 2,322,037 号、同 3,262,782 号、同 3,539,344 号、同 3,767,448 号等の各明細書に記載の有機マット剤、同 1,260,772 号、同 2,192,241 号、同 3,257,206 号、同 3,370,951 号、同 3,523,022 号、同 3,769,020 号等の各明細書に記載の無機マット剤など当業界で良く知られたものを用いることができる。

例えば具体的にはマット剤として用いることのできる有機化合物の例としては、水分散性ビニル重合体の例としてポリメチルアクリレート、ポリメチルメタクリレート、ポリアクリロニトリル、アクリロニトリル- α -メチルスチレン共重合体、ポリスチレン、スチレン-ジビニルベンゼン共重合体、ポリビニルアセテート、ポリエチレンカーボネート、ポリテトラフルオロエチレンなど、セルロース誘導体の例としてはメチルセルロース、セルロースアセテート、セルロースアセテートプロピオネートなど、澱粉誘導体の例としてカルボキシ澱粉、カルボキシニトロフェニル澱粉、尿素-ホルムアルデヒド-澱粉反応物など、公知の硬化剤で硬化したゼラチンおよびコアセルベート硬化して微少カプセル中空粒体とした硬化ゼラチンなど好ましく用いることができる。

無機化合物の例としては二酸化珪素、二酸化チタン、二酸化マグネシウム、酸化アルミニウム、硫酸バリウム、炭酸カルシウム、公知の方法で減感した塩化銀、同じく臭化銀、ガラス、珪藻土などを好ましく用いることができる。

上記のマット剤は必要に応じて異なる種類の物質を混合して用いることができる。

- 16648, Japan Examined Patent Publication Hei 2- 41734 number and U.S. Patent 4,088,497 number, same there is 4,283,487 and same 4,548,896, same 5,187,049.

【0075】

imaging material of this invention has image-forming layer like photosensitive layer which at least includes silver halide emulsion of 1 layer in one side of support possesses the backing layer (backing layer) on side of other, it is a so-called one surface image forming material, it is desirable densely.

【0076】

Regarding to this invention, it is good adding matte agent for transport property improvement.

matte agent is fine particle of insoluble organic or inorganic chemical compound generally in the water.

Be able to use those of option as matte agent, for example U.S. Patent 1,939,213 number, the organic matte agent, which is stated in same 2,701,245, same 2,322,037, same 3,262,782, same 3,539,344, same 3,767,448 or other each specification same 1,260,772, same 2,192,241, same 3,257,206, same 3,370,951, same 3,523,022, This industry those which such as inorganic matte agent which is stated in same 3,769,020 or other each specification are known well being can be used.

As example of organic compound which for example poly methyl acrylate, polymethylmethacrylate, polyacrylonitrile, acrylonitrile; al-methylstyrene copolymer, polystyrene, styrene-divinyl benzene copolymer, poly vinyl acetate, polyethylene carbonate, polytetrafluoroethylene etc, as example of cellulose derivatives concretely can use as matte agent, as example of water dispersibility vinyl polymer, gelatin which is hardened with curing agent of public knowledge and coacervate such as carboxy starch, carboxy nitrophenyl starch, urea-formaldehyde-starch reaction product hardening, as example of starch derivative, such as methylcellulose, cellulose acetate, cellulose acetate propionate hardening gelatin etc which it makes hollow microcapsule you can use desirably.

silicon dioxide, titanium dioxide, dioxide magnesium and silver chloride, which reduced sensitivity is done silver bromide, glass, diatomaceous earth etc can be used similarly desirably with aluminum oxide, barium sulfate, calcium carbonate, known method as example of the inorganic compound.

according to need mixing substance of kind which differs, you can use the above-mentioned matte agent.

マット剤の大きさ、形状に特に限定はなく、任意の粒径のものを用いることができる。

本発明の実施に際しては $0.1\mu\text{m}$ ~ $30\mu\text{m}$ の粒径のものを用いるのが好ましい。

また、マット剤の粒径分布は狭くても広くても良い。

一方、マット剤は塗膜のヘイズ、表面光沢に大きく影響することから、マット剤作製時あるいは複数のマット剤の混合により、粒径、形状および粒径分布を必要に応じた状態にすることが好ましい。

【0077】

本発明においてバック層のマット度としてはベック平滑度が 250 秒以下 10 秒以上が好ましく、さらに好ましくは 180 秒以下 50 秒以上である。

【0078】

本発明において、マット剤は画像形成材料の最外面層もしくは最外面層として機能する層、あるいは外表面に近い層に含有させるのが好ましく、またいわゆる保護層として作用する層に含有させることが好ましい。

【0079】

本発明においてバック層の好適なバインダーは透明または半透明で、一般に無色であり、天然ポリマー合成樹脂やポリマーおよびコポリマー、その他フィルムを形成する媒体、例えば：ゼラチン、アラビアゴム、ポリ(ビニルアルコール)、ヒドロキシエチルセルロース、セルロースアセテート、セルロースアセテートブチレート、ポリ(ビニルピロリドン)、カゼイン、デンプン、ポリ(アクリル酸)、ポリ(メチルメタクリル酸)、ポリ(塩化ビニル)、ポリ(メタクリル酸)、コポリ(スチレン-無水マレイン酸)、コポリ(スチレン-アクリロニトリル)、コポリ(スチレン-ブタジエン)、ポリ(ビニルアセタール)類(例えば、ポリ(ビニルホルマール)、ポリ(ビニルブチラール))、ポリ(エステル)類、ポリ(ウレタン)類、フェノキシ樹脂、ポリ(塩化ビニリデン)、ポリ(エポキシド)類、ポリ(カーボネート)類、ポリ(ビニルアセテート)、セルロースエステル類、ポリ(アミド)類がある。

バインダーは水、有機溶媒またはエマルジョンから被覆形成してもよい。

【0080】

There is not especially limitation in size, shape of matte agent, can use those of particle diameter of option.

It is desirable to use those of particle diameter of $0.1\mu\text{m}$ ~ $30\mu\text{m}$, at time of execution of this invention.

In addition, particle diameter distribution of matte agent being narrow, being wide, even when is good.

On one hand, matte agent designates particle diameter, shape and particle diameter distribution as state which responds necessary from fact that it has an influence on the haze, surface gloss of coating largely, with time of matting agent preparation or mixture of matte agent of plural, it is desirable densely.

【0077】

Regarding to this invention, Bekk smoothness 250 second or less 10 second or more is desirable as degree of matte of backing layer, furthermore it is a preferably 180 second or less 50 second or more.

【0078】

Regarding to this invention, it contains in layer where as for the matte agent it is desirable, to contain in layer which functions as outermost surface layer or outermost surface layer of imaging material or layer which is close to outer surface operates in addition as so-called protective layer densely it is desirable.

【0079】

Regarding to this invention, as for preferred binder of backing layer with transparent or semitransparent, generally with colorless, natural polymer synthesis resin and polymer and copolymer, in addition medium, for example: gelatin, gum arabic, poly which forms film (vinyl alcohol), hydroxyethyl cellulose, cellulose acetate, cellulose acetate butanoate, poly (vinyl pyrrolidone), the casein, starch, poly (acrylic acid), poly (methyl methacrylic acid), poly (vinyl chloride), poly (methacrylic acid), copoly (styrene-maleic anhydride), the copoly (styrene-acrylonitrile), copoly (styrene-butadiene), poly (vinyl acetal) (for example poly (vinyl formal), poly (vinyl butyral)), poly (ester), poly (urethane), phenoxy resin, poly (vinylidene chloride), poly (epoxide), poly (carbonate), poly (vinyl acetate), there are cellulose esters, poly (amide).

binder may cover from water and, organic solvent or emulsion forming.

【0080】

本発明においてバック層は、露光波長範囲での最大吸収が 0.2 以上であることが好ましく、さらに 0.3 以上 2.0 以下であることが好ましく、特に好ましくは 0.5 以上 2.0 以下の吸収であり、熱現像画像形成条件、すなわち熱現像後において 0.1 以下、さらには 0.1 以下 0.001 以上に低下することが好ましい。

処理で消色する染料としては特開昭 52-139136 号、同 53-132334 号、同 56-501480 号、同 57-16060 号、同 57-68831 号、同 57-101835 号、同 59-182436 号、特開平 7-36145 号、同 7-199409 号、特公昭 48-33692 号、同 50-16648 号、特公平 2-41734 号、米国特許 4,088,497 号、同 4,283,487 号、同 4,548,896 号、同 5,187,049 号がある。

特に、熱消色層には特願平 8-304012 記載の消色染料染料ならびに消色剤の組み合わせが好ましく用いられる。

【0081】

米国特許 4,460,681 号および同 4,374,921 号に示されるような裏面抵抗性加熱層 (backside resistive heating layer) を感光性熱現像写真画像系に使用することもできる。

【0082】

本発明の画像形成層、保護層、バック層など各層には硬膜剤を用いても良い。

硬膜剤の例としては、米国特許 4,281,060 号、特開平 6-208193 号などに記載されているポリイソシアネート類、米国特許 4,791,042 号などに記載されているエポキシ化合物類、特開昭 62-89048 号などに記載されているビニルスルホン系化合物類などが用いられる。

【0083】

本発明には塗布性、帯電改良などを目的として界面活性剤を用いても良い。

界面活性剤の例としては、ノニオン系、アニオン系、カチオン系、フッ素系などいかなるものも適宜用いられる。

具体的には、特開昭 62-170950 号、米国特許 5,380,644 号などに記載のフッ素系高分子界面活性剤、特開昭 60-244945 号、特開昭

Regarding to this invention, as for backing layer, maximum absorption in exposure wavelength range is 0.2 or more, it is desirable densely, furthermore they are 0.3 or greater 2.0 or below, it is desirable densely, with absorption of particularly preferably 0.5 or greater 2.0 or below, 0.1 or less, furthermore it decreases to 0.1 or less 0.001 or more in thermal developing picture molding condition, namely after thermal developing densely it is desirable.

As dye which bleached is done in treatment Japan Unexamined Patent Publication Showa 52-139136 number, same 53-132,334, same 56-501480, same 57-16060, same 57-68,831, same 57-101835, same 59-182436, Japan Unexamined Patent Publication Hei 7-36145 number, same 7-199409, Japan Examined Patent Publication Sho 48-33692 number, same 50-16648, Japan Examined Patent Publication Hei 2-41734 number and U.S. Patent 4,088,497 number, same 4,283,487, same 4,548,896, There is same 5,187,049.

Especially, it can use to thermal bleaching layer combination of bleached dye dye and the bleaching agent which are stated in Japan Patent Application Hei 8-304012 desirably.

【0081】

A U.S. Patent 4,460,681 number and, it can also use backside resistive heating layer kind of (backside resistive heating layer) which is shown in same 4,374,921 for photosensitive thermally developing photographic imaging system.

【0082】

In each layer such as image-forming layer, protective layer, backing layer of this invention making use of film hardener it is good.

As example of film hardener, is stated it can use polyisocyanate and for the U.S. Patent 4,791,042 number etc which are stated in U.S. Patent 4,281,060 number and Japan Unexamined Patent Publication Hei 6-208193 number etc vinyl sulfone compounds etc which is stated in epoxy compounds, Japan Unexamined Patent Publication Showa 62-89048 number etc which.

【0083】

In this invention making use of detergent with coating property, static charge improvement etc as the objective it is good.

As example of detergent, every ones such as nonionic type, anionic type, cationic type, fluorine type as needed are used.

You can list polyalkylene oxide and anionic surfactant etc which are stated in the polysiloxane detergent, Japan Unexamined Patent Publication Hei 6-301140 number etc

63-188135 号などに記載のフッ素系界面活性剤、米国特許 3,885,965 号などに記載のポリシロキ酸系界面活性剤、特開平 6-301140 号などに記載のポリアルキレンオキサイドやアニオン系界面活性剤などが挙げられる。

【0084】

本発明に用いられる溶剤の例としては新版溶剤ポケットブック(オーム社、1994 年刊)などに挙げられるが、本発明はこれに限定されるものではない。

また、本発明で使用する溶剤の沸点としては 40 deg C 以上 180 deg C 以下のものが好ましい。

【0085】

本発明の溶剤の例としてはヘキサン、シクロヘキサン、トルエン、メタノール、エタノール、イソプロパノール、アセトン、メチルエチルケトン、酢酸エチル、1,1,1-トリクロロエタン、テトラヒドロフラン、トリエチルアミン、チオフェン、トリフルオロエタノール、パーフルオロペンタン、キシレン、n-ブタノール、フェノール、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、酢酸ブチル、炭酸ジエチル、クロロベンゼン、ジブチルエーテル、アニソール、エチレングリコールジエチルエーテル、N,N-ジメチルホルムアミド、モルホリン、プロパンスルホン、パーフルオロトリブチルアミン、水などが挙げられる。

【0086】

本発明における熱現像用写真乳剤は、種々の支持体上に被覆させることができる。

典型的な支持体は、ポリエステルフィルム、下塗りポリエステルフィルム、ポリ(エチレンテレフタレート)フィルム、ポリエチレンナフタレートフィルム、硝酸セルロースフィルム、セルロースエステルフィルム、ポリ(ビニルアセタール)フィルム、ポリカーボネートフィルムおよび関連するまたは樹脂状の材料、ならびにガラス、紙、金属などを含む。

可撓性基材、特に、バライタ紙や、部分的にアセチル化された、 α -オレフィンポリマー、特にポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-ブテンコポリマーなどの炭素数 2~10 の α -オレフィンのポリマーによりコートされた紙支持体が、典型的に用いられる。

このような支持体は透明であっても不透明であ

which is stated in fluorine-based surfactant, U.S. Patent 3,885,965 number etc which is stated in fluorine type polymer detergent, Japan Unexamined Patent Publication Showa 60-244945 number and Japan Unexamined Patent Publication Showa 63-188135 number etc which concretely, are stated in Japan Unexamined Patent Publication Showa 62-170950 number and U.S. Patent 5,380,644 number etc.

【0084】

It is listed to new edition solvent pocket book (Ohmsha Ltd. (DB 69-057-6327), 1994 publications) etc, as example of solvent which is used for this invention, but this invention is not something which is limited in this.

In addition, those of 40 deg C or greater 180 deg C or less are desirable as boiling point of solvent which is used with this invention.

【0085】

You can list hexane, cyclohexane, toluene, methanol, ethanol, isopropanol, acetone, methylethyl ketone, ethylacetate, 1,1,1-trichloroethane, tetrahydrofuran, triethylamine, thiophene, trifluoroethanol, perfluoropentane, xylene, n-butanol, phenol, methyl isobutyl ketone, cyclohexanone, butyl acetate, diethyl carbonate, chlorobenzene, dibutyl ether, anisol, ethylene glycol diethyl ether, N, N-dimethylformamide, morpholine, propane sultone, perfluoro tributyl amine and water etc as example of solvent of this invention.

【0086】

It can cover photographic emulsion for thermal developing in this invention, on various support.

polyester film, undercoating polyester film, poly (ethylene terephthalate) film, polyethylene naphthalate film, cellulose nitrate film, cellulose ester film, poly (vinyl acetal) film, polycarbonate film and are related typical support, or material, of resin and glass, paper, metal etc are included.

flexible substrate, especially, baryta paper and partially acetylation it was done, paper support which coating is done, is used for typical the; α -olefin polymer, the; α -olefin of especially polyethylene, polypropylene, ethylene-butene copolymer or other carbon number 2~10 -olefin by polymer.

This kind of support with transparent and is good with

ってもよいが、透明であることが好ましい。

【0087】

本発明の画像形成材料は、帯電防止または導電性層、例えば、可溶性塩(例えば塩化物、硝酸塩など)、蒸着金属層、米国特許 2,861,056 号および同 3,206,312 号に記載のようなイオン性ポリマーまたは米国特許 3,428,451 号に記載のような不溶性無機塩などを含む層などを有してもよい。

【0088】

本発明における感光性熱現像画像形成材料を用いてカラー画像を得る方法としては特開平 7-13295 号 10 頁左欄 43 行目から 11 左欄 40 行目に記載の方法がある。

また、カラー染料画像の安定剤としては英国特許 1,326,889 号、米国特許 3,432,300 号、同 3,698,909 号、同 3,574,627 号、同 3,573,050 号、同 3,764,337 号および同 4,042,394 号に例示されている。

【0089】

本発明における熱現像写真乳剤は、浸漬コーティング、エアナイフコーティング、フローコーティングまたは、米国特許 2,681,294 号に記載の種類のホッパーを用いる押出コーティングを含む種々のコーティング操作により被覆することができる。

所望により、米国特許 2,761,791 号および英国特許 837,095 号に記載の方法により 2 層またはそれ以上の層を同時に被覆することができる。

【0090】

本発明の画像形成材料の中に追加の層、例えば移動染料画像を受容するための染料受容層、反射印刷が望まれる場合の不透明化層、保護トップコート層および光熱写真技術において既知のプライマー層などを含むことができる。

本発明の画像形成材料はその材料一枚のみで画像形成できることが好ましく、受像層等の画像形成に必要な機能性層が別の材料とならないことが好ましい。

【0091】

本発明の画像形成材料はいかなる方法で現像されても良いが、通常イメージワイズに露光した

opaque, but it is a transparent, it is desirable densely.

【0087】

As for imaging material of this invention, antistatic or electrically conductive layer, for example soluble salt (for example chloride, nitrate salt etc), vapor deposited gold being attached layer and U.S. Patent 2,861,056 number and, kind of insoluble inorganic salt etc which is stated in ionic polymer or U.S. Patent 3,428,451 kind of number which is stated in the same 3,206,312 layer etc which includes it is possible to possess.

【0088】

There is a method which from Japan Unexamined Patent Publication Hei 7-13295 number 10 page left column 43 line is stated in 11 left column 40 line as method which obtains color image making use of photosensitive thermal developing image forming material in this invention.

In addition, English patent 1,326,889 number and U.S. Patent 3,432,300 number, same 3,698,909, same 3,574,627, same 3,573,050, same it is illustrated 3,764,337 and to same 4,042,394 as stabilizer of color dye image.

【0089】

It can cover thermal developing photographic emulsion in this invention, with various coating operation which includes the extrusion coating which uses hopper of kind which is stated in dip coating, air knife coating, flow coating or U.S. Patent 2,681,294 number.

2 layers or layer above that can be covered simultaneously with desire, with method which is stated in U.S. Patent 2,761,791 number and English patent 837,095 number.

【0090】

Known primer layer etc are included additional layer, opaquing layer, protective topcoat layer when the dye receiving layer, reflective printing in order to receive for example mobile dye image is desired and in photothermographic technology in the imaging material of this invention it is possible densely.

imaging material of this invention image formation is possible with only material one layer, it is desirable densely, functional layer which is necessary for image receiving layer or other image formation does not become another material, it is desirable densely.

【0091】

imaging material of this invention is good being developed with whatever method, but temperature rise doing

感光材料を昇温して現像される。

好ましい現像温度としては 80~250 deg C であり、さらに好ましくは 100~140 deg C である。

現像時間としては 1~180 秒が好ましく、10~90 秒がさらに好ましい。

【0092】

本発明の感光性熱現像画像形成材料はいかなる方法で露光されても良いが、露光光源としてレーザー光が好ましい。

本発明によるレーザー光としては、ガスレーザー、YAG レーザー、色素レーザー、半導体レーザーなどが好ましい。

また、半導体レーザーと第 2 高調波発生素子などを用いることもできる。

【0093】

本発明の感光性熱現像画像形成材料は露光時のヘイズが低く、干渉縞が発生しやすい傾向にある。

この干渉縞発生防止技術としては、特開平 5-113548 号などに開示されているレーザー光を画像形成材料に対して斜めに入光させる技術や、WO95/31754 号などに開示されているマルチモードレーザーを利用する方法が知られており、これらの技術を用いることが好ましい。

【0094】

本発明の感光性熱現像画像形成材料を露光するには SPIE vol.169 Laser Printing 116-128 頁 (1979)、特開平 4-51043 号、WO95/31754 号などに開示されているようにレーザー光が重なるように露光し、走査線が見えないようにすることが好ましい。

【0095】

【実施例】

以下に実施例をもって本発明の効果を説明する。

【0096】

実施例 1

《ハロゲン化銀粒子の調製》水 700ml にフタル化ゼラチン 22g および臭化カリウム 30mg を溶解して温度 35 deg C にて pH を 5.0 に合わせた後、硝酸銀 18.6g および硝酸アンモニウム 0.9g を含む水溶液 159ml と臭化カリウムおよび沃化カリ

photosensitive material which usually is exposed to imagewise it is developed.

With 80 - 250 deg C, furthermore it is a preferably 100~140 deg C as desirable developing temperature.

1 - 180 second are desirable as developing time, 10 - 90 second furthermore are desirable.

[0092]

photosensitive thermal developing image forming material of this invention is good being exposed with whatever method, but laser light is desirable as exposure light source.

gas laser, YAG laser, dye laser, semiconductor laser etc is desirable with this invention as laser light.

In addition, it is possible also to use semiconductor laser and second harmonic-generating element etc.

[0093]

photosensitive thermal developing image forming material of this invention haze when exposing is low, there is a tendency which interference fringe is easy to occur.

As this interference fringe prevention technology, method which utilizes multiple modes laser which is disclosed in technology and WO 95/31 754 number etc which entrance light are made inclination vis-a-vis imaging material has been known laser light which is disclosed in Japan Unexamined Patent Publication Hei 5-113548 number etc, these technology are used, is desirable densely.

[0094]

photosensitive thermal developing image forming material of this invention is exposed, as SPIE vol.169 laser Printing 116-128 page (1979), disclosed in the Japan Unexamined Patent Publication Hei 4- 51043 number and WO 95/31 754 number etc, in order for laser light to be piled up, it exposes, scan line that tries it is not visible it is desirable densely.

[0095]

[Working Example(s)]

Effect of this invention is explained below with Working Example.

[0096]

Working Example 1

Melting phthalated gelatin 22g and potassium bromide 30 mg in [Manufacturing silver halide particle] water 700 ml, after adjusting pH to 5.0 with temperature 35 deg C, while maintaining aqueous solution 159 ml which includes silver nitrate 18.6g and ammonium nitrate 0.9g and aqueous

ウムを 92:8 のモル比で含む水溶液を pAg7.7 に保ちながらコントロールダブルジェット法で 10 分間かけて添加した。

ついで、硝酸銀 55.4g および硝酸アンモニウム 2g を含む水溶液 476ml および六塩化イリジウム酸ニカリウムを 10 μ モル/リットルと臭化カリウムを 1 モル/リットルで含む水溶液 pAg7.7 に保ちながらコントロールダブルジェット法で 30 分間かけて添加した後、4-ヒドロキシ-6-メチル-1,3,3a,7-テトラザインデン 1g を添加し、さらに pH を下げて凝集沈降させ脱塩処理をした。

その後、フェノキシエタノール 0.1g を加え、pH5.9、pAg8.2 に調整し沃臭化銀粒子(沃素含量コア 8 モル%、平均 2 モル%、平均サイズ 0.05 μ m、投影面積変動係数 8%、(100)面比率 85% の立方体粒子)の調製を終えた。

[0097]

こうして得たハロゲン化銀粒子を 60 deg C に昇温して銀 1 モル当たりチオ硫酸ナトリウム 85 μ モルと 2,3,4,5,6-ペンタフルオロフェニルジフェニルフォスフィンセレンドを 11 μ モル、15 μ モルのテルル化合物、塩化金酸 3.5 μ モル、チオシアン酸 270 μ モルを添加し、120 分間熟成した後 40 deg C に急冷したのち、100 μ モルの色素、500 μ モルの 2-メルカプト-5-メチルベンゾイミダゾールを添加し 30 deg C に急冷してハロゲン化銀乳剤を得た。

[0098]

《有機酸銀分散物の調製》ステアリン酸 7g、アラキジン酸 4g、ベヘン酸 36g、蒸留水 850ml を 90 deg C で激しく攪拌しながら 1N-NaOH 水溶液 187ml を添加し 120 分反応させ、1N-硝酸 65ml を添加した後、50 deg C に降温した。

次いで、より激しく攪拌しながら硝酸銀 21g の水溶液 125ml を 100 秒かけて添加し、そのまま 20 分間放置した。

その後、吸引濾過で固形分を濾別し、固形分を濾水の伝導度が 30 μ S/cm になるまで水洗した。

こうして得た固形分にヒドロキシプロピルメチルセルロース 10wt%水溶液 100g を添加し、さらに総重量 270g となるように水を加えたのち、自動乳鉢にて粗分散し有機酸銀粗分散物を得た。

この有機酸銀粗分散物をナノマイザー(ナノマイザ(株)製)を用い衝突時の圧力 1000kg/cm³ で分

solution which 92:includes potassium bromide and potassium iodide with mole ratio of 8 at pAg 7.7 10 min applying with controlled double jet method, it added.

Next, while maintaining aqueous solution 476 ml and dipotassium hexachloroiridate which include the silver nitrate 55.4g and ammonium nitrate 2g at 10 μ mole/ liters and aqueous solution pAg 7.7 which includes potassium bromide with 1 mole/liter 30 -minute applying with controlled double jet method, after adding, to add 4 -hydroxy-6-methyl-1,3,3a,7-tetrazaindene 1g, furthermore lowering pH and coagulation and settling doing it did desalting.

After that, you adjusted pH 5.9、pAg 8.2 including phenoxy ethanol 0.1 g, finished manufacturing silver bromoiodide particle (cube particle of iodine content core 8 mole %、average 2 mole %、average size 0.05 μ m、projected surface area variance 8%、(100) plane ratios 85%).

[0097]

In this way, temperature rise designating silver halide particle which is acquired as 60 deg C, per mole of silver sodium thiosulfate 85 μ mole and 2, 3, 4, 5 and 6 -pentafluorophenyl biphenyl phosphine selenide after adds the tellurium compound、chloroauric acid 3.5 μ mole、thiocyanate 270 μ mole of 1 l; μ mole、15 μ mole、120 -minute maturing, after quench making 40 deg C, dye、500 μ mole of 100; μ mole it added 2 -mercapto-5-methyl benzimidazole and quench made 30 deg C and acquired silver halide emulsion.

[0098]

While agitating [Manufacturing organic acid silver salt dispersion] stearic acid 7g、arachidic acid 4g、behenic (docosanoic) acid 36g、distilled water 850 ml extremely with 90 deg C, it added 1 N- NaOH aqueous solution 187 ml and 120 min reacted, after adding 1 N- nitric acid 65 ml, cooling it made 50 deg C.

Next, while agitating more extremely, 100 second applying aqueous solution 125 ml of silver nitrate 21g, it added, 20 -minute left that way.

After that, solid component was filtered with suction filtration, solid component was done until conductivity of water filtration becomes 30 μ S/cm, water wash.

In this way, it added hydroxypropyl methylcellulose 10 wt% aqueous solution 100g to solid component which is acquired, in order furthermore to become total weight 270g, after adding water, the coarse dispersion it did with automatic mortar and acquired organic acid silver salt coarse dispersion ones.

This organic acid silver salt coarse dispersion ones were dispersed with pressure 1000 kg/cm³ when colliding

散し有機酸銀分散物を得た。

こうして得た有機酸銀分散物に含まれる有機酸銀粒子は平均短径 $0.04 \mu\text{m}$ 、平均長径 $0.8 \mu\text{m}$ 、変動係数 30%の針状粒子であった。

【0099】

《還元剤分散物の調製》1,1-ビス(2-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル)-3,5,5-トリメチルヘキサン 100g とヒドロキシプロピルセルロース 50g に水 850g を添加し良く混合してスラリーとした。

平均直径 0.5mm のジルコニアビーズ 840g 用意してスラリーと一緒にベッセルに入れ、分散機 (1/4G サンドグラインダーミル:アイメックス(株)製)にて 5 時間分散し還元剤分散物を得た。

【0100】

《有機ポリハロゲン化合物分散物の調製》トリブロモメチルフェニルスルホン 50g とヒドロキシプロピルセルロース 10g に水 940g を添加し良く混合してスラリーとした。

平均直径 0.5mm のジルコニアビーズ 840g 用意してスラリーと一緒にベッセルに入れ、分散機 (1/4G サンドグラインダーミル:アイメックス(株)製)にて 5 時間分散し有機ポリハロゲン化合物分散物を得た。

【0101】

《乳剤層塗布液の調製》上記で得た有機酸銀分散物 100g、還元剤分散物 20g、有機ポリハロゲン化合物分散物 15g、ラックスター (LACSTAR)3307B(大日本インキ化学工業(株)製;SBR ラテックス)20g、ハロゲン化銀乳剤 20g および水 100g をよく混合し乳剤層塗布液を調製した。

なお、ラックスター-3307B は平衡含水率 0.6wt% のスチレン-ブタジエン系コポリマーのラテックスであり、ラテックス中の分散粒子の平均粒径は $0.1\sim0.15 \mu\text{m}$ 程度である。

【0102】

《乳剤面保護層塗布液の調製》イナートゼラチン 100g に対し、270mg の N-パーフルオロオクチルスルフォニル-N-プロピルアラニンカリウム塩、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム 100mg、ポリメチルメタクリレート微粒子(平均粒径サイズ $2.5 \mu\text{m}$)9g、フタラジン 350mg、4-メチルフタル酸 600mg 膜面 pH が表 1 となる量の酸

making use of Nanomizer (nano my the Ltd. make) and organic acid silver salt dispersion was acquired.

In this way, organic acid silver salt particle which is included in organic acid silver salt dispersion which is acquired was needle particle of average minor diameter $0.04 \mu\text{m}$, average major diameter $0.8 \mu\text{m}$, variance 30%.

【0099】

[Manufacturing reductant dispersion] 1 and 1-bis (2-hydroxy-3,5-dimethylphenyl) - 3, 5 and 5-trimethyl hexane 100g and it added water 850 g to hydroxypropyl cellulose 50g and mixed well and made slurry.

zirconia beads 840g of average diameter 0.5 mm preparing, you inserted in vessel in the slurry, and simultaneous 5-hour fraction scattering did with dispersing machine (1/4 G sand grinder mill: Aimex Corp. make) and acquired reductant dispersion.

【0100】

It added water 940 g to [Manufacturing organic polyhalogenated compound dispersion] tribromo methylphenyl sulfone 50g and hydroxypropyl cellulose 10g and mixed well and made slurry.

zirconia beads 840g of average diameter 0.5 mm preparing, you inserted in vessel in the slurry, and simultaneous 5-hour fraction scattering did with dispersing machine (1/4 G sand grinder mill: Aimex Corp. make) and acquired organic polyhalogenated compound dispersion.

【0101】

organic acid silver salt dispersion 100g, reductant dispersion 20g, organic polyhalogenated compound dispersion 15g, Lacstar which is acquired at [Manufacturing emulsion layer coating solution] description above (Lacstar) 3307 B (Dainippon Ink & Chemicals Inc. (DB 69-057-4512) make; SBR latex) 20 g, silver halide emulsion 20g and water 100 g were well mixed and emulsion layer coating solution was manufactured.

Furthermore, as for Lacstar 3307B with latex of styrene-butadiene copolymer of the equilibrium moisture content 0.6 wt%, as for average particle diameter of dispersed particle in latex they are $0.1\sim0.15 \mu\text{m}$ extent.

【0102】

In order to become total weight 160 ml, it added water vis-a-vis [Manufacturing emulsion surface protective layer coating solution] inert gelatin 100g, N-perfluorooctyl sulfonyl-N-propyl alanine potassium salt, sodium dodecyl benzene sulfonate 100 mg, polymethylmethacrylate fine particle of 270 mg (average particle diameter size $2.5 \mu\text{m}$) including acid of quantity where 9 g, phthalazine 350 mg,

を加え、水を総量 160ml となるよう添加し表面保護層塗布液とした。

【0103】

《バック層塗布液》固体塩基である N,N,N',N'-テトラエチルグアニジンと 4-カルボキシルスルホン-フェニルスルフォンのモル比 1:2 の塩 10g をポリビニルアルコール 10g、水 88g と 1/16G サンドグラインダーミル(アイメックス(株)製)で分散し塩基液を得た。

【0104】

塩基性染料前駆体 2.1g、酸性物質 7.9g、染料 0.1g、酢酸エチル 10g を混合溶解した有機溶媒相をポリビニルアルコール 10g および水 80g からなる水溶液相に混合し、常温で乳化分散し染料液を得た(平均粒径 2.5 μ m)。

【0105】

こうして得た塩基液 39g、染料液 26g、ポリビニルアルコール 10wt%水溶液 36g を混合しバック面塗布液を得た。

【0106】

《バック面保護層塗布液》ゼラチン 20g、ポリメチルメタクリレート(平均粒径 7 μ m)0.6g、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム 0.4g、X-22-2809(信越シリコン(株)製シリコン化合物)1g を水 480g に溶解しバック面保護層塗布液を得た。

【0107】

《感光性熱現像画像形成材料(感光材料)の調製》SBR ならびにゼラチンで下塗りされた 175 μ m ポリエチレンテレフタレート支持体にバック層塗布液を 647nm の光学濃度が 0.7 となる量で、バック面保護層塗布液を 50g/m² 同時重層塗布した後、バック面と反対の面に乳剤層塗布液を塗布銀量 2g/m²、乳剤面保護層塗布液をゼラチン量 1.5g/m² となるように塗布した。

こうして得られた感光材料の平滑度(J.TAPPI 紙パルプ試験法 No.5 記載の王研式平滑度測定を用いベック平滑度を調べた)は乳剤面 1000 秒、バック面 80 秒であった。

【0108】

なお、上記において用いた化合物の構造式は

4- methyl phthalic acid 600 mg film surface pH become Table 1, made surface-protecting layer coating solution.

【0103】

N,N,N',N'-tetraethyl guanidine and 4 -carboxy where it is a [backing layer coating solution] solid base salt 10g of mole ratio 1:2 of sail l#hu@oniru-x was dispersed with polyvinyl alcohol 10g、 water 88 g and 1/16 G sand grinder mill (Aimex Corp. make) and base liquid was acquired. phenyl sulfone

【0104】

It mixed organic solvent phase which it mixes melts basic dye precursor 2.1g、 acidic substance 7.9g、 dye 0.1 g、 ethylacetate 10g to to aqueous solution phase which consists of polyvinyl alcohol 10g and water 80 g, emulsification did with ambient temperature and acquired dye liquid (average particle diameter 2.5 ;mu m).

【0105】

In this way, base liquid 39g、 dye liquid 26g、 polyvinyl alcohol 10 wt% aqueous solution 36g which is acquired was mixed and back surface coating solution wasacquired.

【0106】

[back surface protective layer coating solution] gelatin 20g、 polymethylmethacrylate (average particle diameter 7 ;mu m) 0.6 g、 sodium dodecyl benzene sulfonate 0.4g、 X-2 2- 2809 (Shinetsu Silicone KK make silicone compound) 1 g was melted in water 480 g and back surface protective layer coating solution was acquired.

【0107】

With [Manufacturing photosensitive thermal developing image forming material (photosensitive material)] SBR and gelatin in 175;mu m polyethylene terephthalate support which undercoating aredone backing layer coating solution at quantity where optical density of 647 nm becomeswith 0.7, after 50 g/m² simultaneous double layer coating doing back surface protective layer coating solution, emulsion layer coating solution coated silver amount 2g/m²、 emulsion surface protective layer coating solution in order to become amount of gelatin 1.5g/m², coating fabric was done in back surface and opposite surface.

In this way, smoothness (Bekk smoothness was inspected making use of Oken smoothness measurement which is stated in the J.TAPPI paper pulp test method No.5 .) of photosensitive material which is acquired was the emulsion surface 1000 second、 back surface 80 second.

【0108】

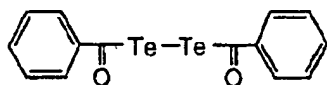
Furthermore, structural formula of compound which is used in

以下のとおりである。

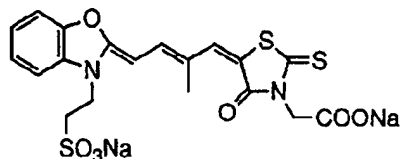
【0109】

【化 1】

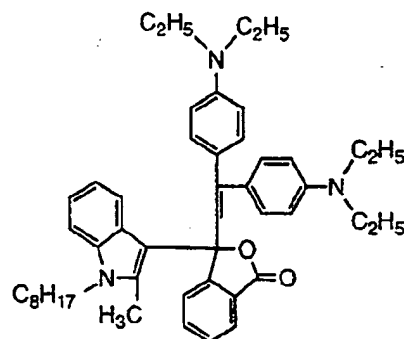
テルル化合物



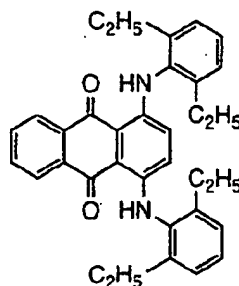
色素



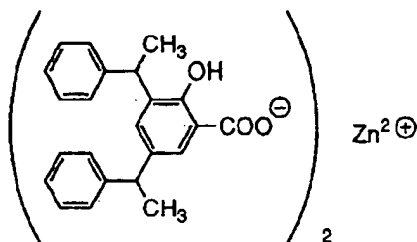
塩基性染料前駆体



染料



酸性物質



【0110】

(写真性能の評価)647nmKr レーザー感光計(最大出力 500mW)で法線に対して 30 度の斜度で感光材料を露光した後、感光材料を 120 deg C で 15 秒間処理(現像)し、得られた画像の評価を濃度計により行った。

測定の結果は、Dmin(カブリ)、感度(Dmin より 1.0 高い濃度を与える露光量の比の逆数)で評価した。

感度については感光材料 1 の感度を 100 とした。

【0110】

(Appraisal of photographic performance) With 647 nm Krlaser sensitometer (maximum output 500 mW) after exposing of 30 degrees photosensitive material with degree of slanted vis-a-vis normal, 15 second treatments (Development) it did the photosensitive material with 120 deg C, it appraised image which is acquired with densitometer .

Dmin (fog), you appraised result of measurement, with sensitivity (inverse of ratio of exposure dose which gives concentration which 1.0 is higher than Dmin).

sensitivity of photosensitive material 1 was designated as 100 concerning sensitivity.

【0111】

また、濃度 1 となる領域の画像色調を下記の基準で目視にて評価した。

◎・・・冷黒調。

○・・・微かに暖調であるが気にならない。

△・・・暖調であるが実的に許容される。

×・・・著しく暖調であり不可。

【0112】

(強制経時保存性の評価)それぞれの感光材料を 30.5cm×25.4cm に裁断し角を内径 0.5cm のラウンドコーナーとし、25 deg C-50%RH の条件下 1 日放置し、感光材料それぞれ 10 枚ずつを防湿材料でできた袋の中に密閉し、さらに 35.1cm×26.9cm×3.0cm の化粧箱に入れ、50 deg C で 5 日間経時した(強制経時)。

このようにした感光材料の写真性能を評価した。

感度については強制経時保存していない感光材料 1 の感度を 100 とした。

【0113】

(光照射画像保存性評価)写真性評価と同様に露光現像した感光材料を、直射日光のあたるガラス窓の内側に張り付け 1 月間放置した後の画像の様子を下記の基準で目視評価した。

【0114】

◎・・・ほとんど変化がない。

○・・・微かに色調変化があるが気にならない。

△・・・画像部変色があるが実的に許容される。

×・・・Dmin が変色し濃度が上がり不可。

【0115】

各感光材料について上記評価を実施した結果を表 1 に示す。

【0116】

【表 1】

[0111]

In addition, image color of domain which becomes concentration 1 with the below-mentioned standard was appraised with visual .

**** cold black pitch.

0 *** it is a warm pitch faintly, but it does not become matter of concern.

It is a **** warm pitch, but in practical acceptable.

X *** it is considerable at warm pitch impossible.

[0112]

(Appraisal of forced ageing conservation) It cut off respective photosensitive material in 30.5 cm X 25.4 cm and designated angle as round corner of internal diameter 0.5 cm, 1 day under condition of 25 deg C-50%RH left, photosensitive material respectively 10 -layer each, it closed airtight in sack which is produced with moisture-proof material furthermore inserted in cosmetic box of 35.1 cm X 26.9 cm X 3.0 cm, 5 day passage of time did with 50 deg C (forced ageing).

photographic performance of photosensitive material which is made this way was appraised.

forced ageing sensitivity of photosensitive material 1 which is not retained was designated as 100 concerning sensitivity.

[0113]

In same way as (illumination image storage property appraisal) photographic property appraisal photosensitive material which exposure and development is done, was attached to inside of glass window where direct sunlight hits and one month after leaving, circumstances of image visual evaluation were done with below-mentioned standard.

[0114]

**** for most part there is not change.

0 *** there is a color change faintly, but it does not become matter of concern.

There is **** image part color change, but in practical acceptable.

X *** Dmin changes color and concentration rises, impossible.

[0115]

Result of executing above-mentioned appraisal concerning each photosensitive material is shown in Table 1.

[0116]

[Table 1]

感光材料	酸	膜面 pH	感度	カブリ	画像色調	強制経時後感度	強制経時後カブリ	光画像保存性
1	硫酸	4.8	100	0.20	×	像無し	0.80	×
2	硫酸	4.5	120	0.14	○	100	0.15	○
3	硫酸	4.3	150	0.10	◎	140	0.11	◎
4	硫酸	3.8	170	0.10	◎	170	0.10	◎
5	硫酸	3.0	160	0.11	◎	160	0.12	◎
6	硫酸	2.8	120	0.12	○	130	0.15	△
7	硫酸	4.0	140	0.10	◎	130	0.12	◎
8	酢酸	4.0	160	0.10	◎	160	0.10	◎
9	クエン酸	3.8	140	0.11	◎	150	0.12	○
10	硫酸 アノニウム	4.4	150	0.12	○	140	0.15	○

【0117】

表 1 より、本発明の領域で感度、Dmin、色調、強制経時保存性、光画像保存性に優れることがわかる。

なお、処理後のバック面の 647nm での光学濃度は、いずれの感光材料においても、0.005~0.01 であった。

【0118】

実施例 2

実施例 1 の感光材料 4 においてバック面塗布液塗布量をバック面の光学濃度を表 2 の値となるようにし、さらにバック面保護層中のポリメチルメタクリレート添加量をベック平滑度が表 2 の値となるようにしたものを調製した(感光材料 11~17)。

【0119】

こうして得た感光材料を実施例 1 の写真性評価、強制経時保存性評価と処理後のバック面の 647nm の光学濃度測定を実施した結果を表 2 に示す。

【0120】

(鮮鋭性評価)647nmKr レーザ感光計(最大出力 500mW)で法線に対して 30 度の斜度で辺が 1cm の正方形を露光したときの濃度が 2.5 となる露光量を露光量 x および 0.5 となる露光量を

【0117】

From Table 1, in domain of this invention sensitivity, Dmin, color, forced ageing conservation, it is superior in optical image storage property, understands densely.

Furthermore, optical density with 647 nm of back surface after treating was regarding whichever photosensitive material, 0.005 - 0.01.

【0118】

Working Example 2

back surface coating solution coating amount it tried optical density of back surface to reach value of Table 2 in photosensitive material 4 of Working Example 1, furthermore polymethylmethacrylate addition quantity in back surface protective layer those which Bekk smoothness that tries reaches value of Table 2 it manufactured(photosensitive material 11~17).

【0119】

In this way, photosensitive material which is acquired result of executing the optical density measurement of 647 nm of back surface after photographic property appraisal, forced ageing conservative appraisal and treatment of Working Example 1 is shown in the Table 2.

【0120】

When (sharpness appraisal) when of 30 degrees side exposes square of 1 cm with the degree of slanted vis-a-vis normal, exposure dose where concentration becomes with 2.5 designating exposure dose which becomes exposure dose x

露光量 y としたとき、短辺 $100\mu\text{m}$ 長辺 1cm の長方形の長辺が接するように露光量 x と露光量 y で交互に露光した領域の最大濃度と最低濃度をマイクロデンストメーターで測定し、この最大濃度と最低濃度の差を 2 で除したものを鮮鋭度とした。

ここで鮮鋭度が大きいほど鮮鋭性に優れることとなる。

結果を表 2 に示す。

【0121】

【表 2】

感光材料	バック面 バック平滑度	光学濃度	鮮鋭度	感度	カブリ	強制経時 後感度	強制経時 後カブリ	処理後バック面 光学濃度
11	300	0.7	98	170	0.11	100	0.15	0.12
12	250	0.7	98	170	0.10	140	0.11	0.02
13	50	0.7	98	170	0.10	170	0.10	0.02
14	80	2.0	99	170	0.13	150	0.10	0.10
15	80	2.5	99	160	0.19	120	0.12	0.18
16	80	0.3	95	170	0.10	160	0.10	0.02
17	80	0.1	70	180	0.10	170	0.10	0.02

【0122】

表 2 より、感度、Dmin、強制経時保存性に優れ、特にバック面のバック平滑度が 250 秒以下の領域で優れることがわかる。

【0123】

実施例 3

実施例 1 の感光材料 4 において乳剤層保護層のゼラチンをポリアクリレート、ポリメタクリレート/ポリブチルアクリレート共重合体、カルボキシメチルセルロースに変更し実施例 1 と同様の評価をしたところ実施例 1 の感光材料 4 と同等の良好な性能が得られた。

【0124】

実施例 4

実施例 1 の感光材料 1、2、4 の乳剤層塗布液に N-(2-メトキシフェニル)-N'-ホルミルヒドラジンを

and 0.5as exposure dose y with 647 nm Krlaser sensitometer (maximum output 500 mW), In order for long edge of rectangle of short edge $100\mu\text{m}$ long edge 1cm to touch,maximum concentration and minimum density of domain which is exposed alternatelywith exposure dose x and exposure dose y were measured with micro densitometer, this maximum concentration and those which divide difference of minimum density with 2 weredesignated as sharpness.

When sharpness is large here, it means with to be superior in the sharpness.

Result is shown in Table 2.

【0121】

[Table 2]

【0122】

From Table 2, it is superior in sensitivity, Dmin, forced ageing conservation, Bekk smoothness of theespecially back surface is superior in domain of 250 second or less, understandsdensely.

【0123】

Working Example 3

gelatin of emulsion layer protective layer was modified in polyacrylate, polymethacrylate/poly butyl acrylate copolymer, carboxymethyl cellulose in the photosensitive material 4 of Working Example 1 and when appraisal which is similar to the Working Example 1 is done satisfactory performance which is equal to photosensitive material 4 of Working Example 1 acquired.

【0124】

Working Example 4

N- (2-methoxyphenyl) -N'-formyl hydrazine in order to become coating amount 1mg/m^2 , was added in the emulsion

塗布量 $1\text{mg}/\text{m}^2$ となるように添加し、感光材料 18、19、20 を調製した。

【0125】

こうして得た感光材料を 647nm Kr レーザー感光計(最大出力 500mW)で法線に対して 30 度の斜度で辺が 1cm の正方形を露光したときの濃度が 2.5 となる露光量を露光量 x および 0.5 となる露光量を露光量 y としたとき、短辺 $100\mu\text{m}$ 長辺 1cm の長方形の長辺が接するように露光量 x と露光量 y で交互に露光し、現像温度を 115 deg C とした以外は実施例 1 の写真性評価の際と同様に処理したものを遮光した条件下 40 deg C で 1 月間放置した後の画像の様子を下記の基準で目視評価したところ、感光材料 18(比較例)は \times 、感光材料 19、20(本発明)は \odot であり、本発明の領域で画像保存性に優れることがわかった。

。

【0126】

\odot ・・・ほとんど変化がない。

\bigcirc ・・・微かに画像部が拡大しているが気にならない。

Δ ・・・画像部が $5\mu\text{m}$ 以上拡大しているが実用的に許容される。

\times ・・・画像部が $20\mu\text{m}$ 以上拡大しているため不可。

【0127】

また、本発明の感光材料 19、20 について、実施例 1 に準じて、写真性能、強制経時保存性および光画像保存性を評価したところ、良好であることがわかった。

また γ も高く硬調性も十分であった。

【0128】

実施例 5

実施例 1 において乳剤層塗布液中のハロゲン化銀を添加せず、還元剤分散物の代わりに等モルの 3,4-ジヒドロキシ安息香酸メチルを水溶液で添加し、さらにバック面の塩基液ならびに染料液を添加しなかったものを感熱画像形成材料

layer coating solution of photosensitive material 1, 2, 4 of Working Example 1, photosensitive material 18, 19, 20 was manufactured.

【0125】

In this way, when photosensitive material which is acquired when of 30 degrees sideexposes square of 1 cm with degree of slanted vis-a-vis the normal, exposure dose where concentration becomes with 2.5 designating the exposure dose which becomes exposure dose x and 0.5 as exposure dose y with 647 nm Krlaser sensitometer (maximum output 500 mW),in order for long edge of rectangle of short edge $100\mu\text{m}$ long edge 1 cm to touch, itexposes alternately with exposure dose x and exposure dose y , Other than designating developing temperature as 115 deg C , case of photographic property appraisal of Working Example 1 with 40 deg C under condition which light blocking do those which were treated in same way one month after leaving, circumstances of image with below-mentioned standard when the visual evaluation it does, as for photosensitive material 18 (Comparative Example) as for X、photosensitive material 19, 20 (this invention) * with, in the domain of this invention it is superior in image storage property, understood densely.

【0126】

**** for most part there is not change.

0 *** image part has expanded faintly, but it does not become matter of concern.

****image part has expanded $5\mu\text{m}$ or greater, but in practical acceptable.

Because X * * * image part $20\mu\text{m}$ or greater it has expanded, impossible.

【0127】

In addition, when photographic performance、forced ageing conservation and optical image storage property areappraised concerning photosensitive material 19, 20 of this invention, according to Working Example 1, it is satisfactory, understood densely.

In addition the;ga to be high also hard tone characteristic was fully.

【0128】

Working Example 5

silver halide in emulsion layer coating solution was not added in Working Example 1, were added in place of reductant dispersion 3 and 4 -dihydroxy methyl benzoate with aqueous solution of equimole, furthermore base liquid of back surface and those which do not add dye liquid were done heat

(感熱材料)とした。

なお、画像形成面の膜面 pH は表 3 に示す値となるように硫酸で調整した。

こうして得た感熱材料に対して 90 deg C5 秒で加熱したときの濃度ならびに実施例 1 と同様の強制経時保存をした後の 90 deg C5 秒で加熱時濃度を表 3 に示す。

【0129】

また、濃度 1 となる加温での画像色調を実施例 1 の基準で目視にて評価した。

【0130】

結果を表 3 に示す。

【0131】

【表 3】

感光材料	酸	膜面 pH	濃度	画像色調	強制経時後濃度
21	硫酸	4.8	2.8	×	像無し
22	硫酸	4.5	3.0	○	2.5
23	硫酸	4.3	3.5	◎	3.5
24	硫酸	3.8	3.5	◎	3.5
25	硫酸	3.0	3.5	◎	3.5
26	硫酸	2.8	3.2	○	3.5

【0132】

表 3 より、本発明の領域で高濃度、冷黒調であり、強制経時保存性に優れることがわかる。

また本発明の感熱材料は低カブリであった。

【0133】

【発明の効果】

本発明によれば、感度、カブリ、画像色調が良好で保存性の優れた画像形成材料を得られる。

sensitive imaging material (heat sensitive material) with.

Furthermore, in order to reach value which is shown in Table 3, you adjusted film surface pH of image forming surface with sulfuric acid.

In this way, when heating with 90 deg C5 second vis-a-vis heat sensitive material which is acquired, after doing forced ageing retention which is similar to the concentration and Working Example 1 with 90 deg C5 second when heating concentration is shown in Table 3.

[0129]

In addition, image color with heating which becomes concentration 1 with the standard of Working Example 1 was appraised with visual .

[0130]

Result is shown in Table 3.

[0131]

[Table 3]

[0132]

From Table 3, in domain of this invention at high concentration、 cold black pitch, it is superior in forced ageing conservation, understands densely.

In addition heat sensitive material of this invention was low fog.

[0133]

[Effects of the Invention]

According to this invention, sensitivity、 fog、 image color being satisfactory, imaging material where storage property is superior can be obtained.